



TITLE:

紙の空隙構造とラテックス含浸加工に関する研究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

山内, 龍男

---

CITATION:

山内, 龍男. 紙の空隙構造とラテックス含浸加工に関する研究. 京都大学, 1980, 農学博士

ISSUE DATE:

1980-01-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r4082>

RIGHT:

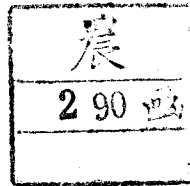


# 紙の空隙構造とラテックス含浸 加工に関する研究

1979

山 内 龍 男

# 紙の空隙構造とラテックス含浸 加工に関する研究



1979

山 内 龍 男

# 目 次

序 言 .....	1
第 I 章 紙の空隙構造に関する研究 .....	3
緒 言 .....	3
試料および実験法の概略 .....	5
第 1 節 水銀圧入法の概要と紙への適用 .....	6
1.1 測定原理 .....	6
1.2 解析方法と空隙構造のモデル .....	7
1.3 問題点 .....	9
1.3.1 水銀の表面張力と接触角 .....	9
1.3.2 紙の圧縮変形 .....	10
1.4 測定装置, 測定操作および測定結果の表示 .....	10
1.5 測定条件 .....	12
1.5.1 試片形状と装填方法 .....	12
1.5.2 水銀圧入-退出挙動の異方性 .....	14
1.6 要 約 .....	15
第 2 節 紙における水銀圧入-退出挙動の解析 .....	17
2.1 水銀圧入法による厚さ測定 .....	17
2.1.1 厚さ測定法の吟味 .....	18
2.1.2 密度および空隙率の算出 .....	19
2.2 紙の水銀圧入-退出曲線の充填球モデルに基づく解析 .....	20
2.3 紙における水銀の残留 .....	22
2.4 要 約 .....	25
第 3 節 コンソリデーション過程における空隙構造の変化 .....	26
3.1 凍結乾燥ウェブの調製法 .....	26
3.2 コンソリデーション各過程におけるウェブ構造の観察 .....	26
3.3 ウェブの空隙構造の変化 .....	29
3.3.1 “比較的マクロな空隙構造” の変化 .....	30
3.3.2 “比較的ミクロな空隙構造” の変化 .....	31



3.4 要 約 .....	33
第 4 節 叩解および抄紙条件が空隙構造に与える影響 .....	34
4.1 坪量の影響 .....	34
4.2 叩解および湿圧の影響 .....	36
4.2.1 空隙率に及ぼす影響 .....	37
4.2.2 マクロな空隙構造（見掛けの breakthrough 圧, 見掛けの withdrawal 圧）に及ぼす影響 .....	37
4.2.3 ミクロな空隙構造に及ぼす影響 .....	40
4.2.4 水銀退出率に及ぼす影響 .....	42
4.3 要 約 .....	43
第 5 節 紙の空隙構造と透気性の関係 .....	45
5.1 透気性の測定法 .....	45
5.2 坪量, 叩解および湿圧が透気性に与える影響 .....	45
5.3 透気性と空隙構造の関係 .....	48
5.4 抵抗理論の適用 .....	49
5.5 要 約 .....	51
第 I 章の総括 .....	53
第 II 章 紙のラテックス含浸加工に関する研究 .....	56
緒 言 .....	56
試料および実験法の概略 .....	58
第 6 節 含浸材料および含浸シート調製法 .....	60
6.1 含浸材料 .....	60
6.1.1 原 紙 .....	60
6.1.2 含浸剤ラテックスおよびそのフィルム .....	61
6.2 含浸シート調製法 .....	63
6.2.1 ピックアップおよび乾燥 .....	63
6.2.2 含浸剤のマイグレーション .....	64
6.3 要 約 .....	65
第 7 節 含浸シートの空隙構造およびエラストマーの分布状態 .....	66
7.1 SEM による内部構造の観察 .....	66

7.2	水銀圧入法による検討	67
7.2.1	含浸シート of 空隙構造	68
7.2.2	エラストマーの分布状態	69
7.3	要 約	72
第 8 節	含浸シート of 実用的性質	73
8.1	多孔性および透気性	73
8.2	力学的性質	75
8.3	要 約	78
第 9 節	含浸シート of 動力学的性質	80
9.1	動力学的性質 of 測定法	80
9.2	動力学的性質 of 温度および周波数依存性	80
9.3	含浸シート of 動的弾性率へのエラストマーの寄与	83
9.4	エラストマー of ガラス転移温度のシフト	85
9.5	含浸シート of 力学的減衰へのエラストマーの寄与	85
9.6	要 約	86
第 10 節	含浸シート of クリープ破壊挙動	88
10.1	クリープ破壊 of 実験法	88
10.2	含浸シート of クリープ過程	89
10.2.1	クリープ曲線	89
10.2.2	クリープ過程およびびずみ線の発生	89
10.3	クリープ破壊時間と応力の関係	91
10.4	要 約	95
第 11 節	含浸による紙 of 透明化	96
11.1	含浸シート of 調製法	96
11.2	透明性の評価および光学的性質 of 測定法	97
11.2.1	透明性の評価	97
11.2.2	光学的性質 of 測定法	97
11.3	含浸シートおよび含浸-熱圧シート of 光学的性質	98
11.4	透明性と空隙構造 of 関係	101
11.5	要 約	104
第Ⅱ章	の総括	106

結　　言 .....	108
参 照 文 献 .....	111
後　　記 .....	117
謝　　辞 .....	118

## 序 言

紙は昔から多くの人々に使われ、現在でも広い用途を持つ重要な材料の一つである。これは、紙がそれ自体で優れた性質をもつことにもよるが、さらに目的に応じた加工により、紙の特長を助長し、かつその欠点を補うことができるためであろう<sup>150)</sup>。最近では積極的に他の材料と複合させて元の紙にない性質を付与することも行なわれており<sup>84)</sup>、紙の用途はますます広がりつつある。

このような紙の有用性はその構造に由来する点が多いと考えられる。すなわち、紙は繊維が紙面に平行かつランダムに並んだ層状の繊維集合体であり、その構造は繊維間に形成される結合（いわゆる繊維間結合）により固定され、さらにその間には相互に連絡した多くの空隙が保持されている。このような構造のために、紙は、薄くても不透明で、適度の剛さを持っており、また大部分の空隙が連続的であるために液体を吸収、気体を透過させる。さらに紙の二次加工において空隙は紙以外の物質の存在場所となる。したがって、紙のいずれの性質を検討するにしても、また紙の内部加工を研究するにしても、紙の空隙構造に関する知見は重要かつ不可欠であると考えられる。

以上のような観点から、本研究では、まず紙の空隙構造を研究し、併せて空隙構造を直接的に利用する紙の加工、すなわち、含浸加工についての基礎的研究を行った。

本論文の前半（第1章）は、紙の空隙構造、特に繊維間の空隙を主な対象とし、主として水銀圧入法を用いて検討した結果を取りまとめたものであり、その内容は以下に列挙する通りである。

- 1) 水銀圧入法を紙に適用するに際しての問題点および測定条件を検討した。（第1節）
- 2) 水銀圧入法を用いた紙の厚さ測定法と、水銀圧入－退出曲線の解析による空隙構造の評価法を示した。（第2節）
- 3) コンソリデーション過程における空隙構造の変化、および叩解、坪量、湿圧などの抄紙条件が空隙構造に及ぼす影響を考察した。（第3，4節）
- 4) 水銀圧入－退出曲線の解析により得られる空隙構造の特性値と、紙の透気性との関係について検討を加えた。（第5節）

本論文の後半（第Ⅱ章）は、実験室的に調製したラテックス含浸シートについて、まずその空隙構造を明らかにし、次いでその多孔性に基づく性質、力学的および光学的性質を検討した結果を取りまとめたものであり、その内容は以下に示すとおりである。

5) 水銀圧入-退出曲線の解析によりラテックス含浸シートの空隙構造を検討し、また含浸に伴う空隙構造の変化から、含浸シート内のエラストマーの分布状態を推定した。(第7節)

6) ラテックス含浸シートの実用的性質、動力学的性質、クリープ破壊挙動および透明性を検討し、得られた結果の一部については含浸シートの空隙構造およびシート内のエラストマーの分布状態との関連についても検討を加えた。(第8, 9, 10, 11節)

## 第 I 章 紙の空隙構造に関する研究

### 緒 言

紙の空隙は、繊維のネットワーク構造に由来する空隙と繊維自身のもつ空隙とから成り、その大きさは分子オーダーから繊維オーダーにわたる。したがって、他の多孔性材料と同様、紙の空隙構造は空隙率、さらに毛管現象、物質移動現象などを測定して得られる比表面積、平均孔径、孔径分布などにより評価されてきた<sup>26), 70), 115)</sup>。

空隙率は、紙の全体積\*中に占める空隙容積\*の割合として定義され、空隙構造を評価する最も基礎的な数値である。通常、坪量をマイクロメーター法による厚さで割って求めた見掛け密度とその実質部分の密度から空隙率を算出するが、このマイクロメーター法による厚さが紙の表面粗さ・圧縮性・坪量変動などにより変化し、これに相応して空隙率の値も変化することが知られている<sup>127), 129)</sup>。

比表面積は、単位質量あるいは体積当たりの表面積として定義され、空隙の細かさの程度を表わす一つの尺度でもある。最も一般的に用いられ、かつ信頼性の高い測定法は、臨界温度以下での気体分子の吸着、例えば液化温度での窒素ガスの吸着等温線を BET 理論に基づいて解析する方法<sup>12)</sup>である。Stone ら<sup>117), 118)</sup>は、この方法を用いて木材パルプ繊維の比表面積を求め、パルプ化あるいは抄紙に伴う繊維壁内空隙構造の変化を詳しく検討している。また、紙の比表面積はその光学的小および力学的性質とも密接な関係があり、これらの研究においても窒素吸着法により比表面積を測定した報告は多い<sup>53), 103), 121)</sup>。

平均孔径および孔径分布は、空隙の大きさをそれと等価な円筒毛管の直径または半径として表現する空隙評価法である。ただし、紙の空隙のような不規則な断面形状をもつ空隙に対しては幾何学的に定義された量でなく、測定に用いた現象および測定結果の解析法によつてのみ定義されるものである。それゆえ、異なる測定・解析法で得られた結果の比較には十分な配慮が必要である。この表現は空隙の大きさを直観的に理解することが容易であり、また簡単な理論式で毛管現象を記述できるので、紙の空隙構造の表現にもよく用いられてきたが、紙の空隙構造の複雑さを考えると、さらに毛管の曲路率、相互連絡性などについての検討が必要と思われる。以下、平均孔径および孔径分布測定法を概観する。

まず、液体の紙への浸透・上昇速度から Lucas-Washburn 式を用いて平均孔径を算出する方法がある<sup>4), 52), 131)</sup>。例えば、上質紙で 36 nm、コート紙のコート層で 0.2 nm の値が報告さ

\*本研究では、物体が占める空間の大きさを体積、物体の中で液体または気体が占める体積を容積とする。

れている<sup>52)</sup>。また、流体の透過に伴う圧力損失および流体の線速度から Darcy 則と Kozeny - Carman 式を用いて平均孔径が求まり<sup>7), 70)</sup>、未叩解パルプからの手すきシートで約 4~6  $\mu\text{m}$  の値が示されている<sup>7)</sup>。液化温度での窒素ガス吸着等温線を Inkley 法<sup>25)</sup>、modelless 法<sup>11)</sup> などにより解析して孔径分布曲線を得ることができる。この方法は多くの多孔性材料においてよく用いられてきた<sup>37)</sup>が、その測定可能最大孔径は数 100  $\mu\text{m}$  であり、紙においては繊維壁内の空隙構造の研究に用いられよう<sup>114)</sup>。

さて、繊維間の空隙を中心とする比較的マクロな空隙構造の研究には以下の二つの方法が主に用いられてきた。すなわち、水銀圧入法は、本研究で主に用いる方法であり、その詳細は後に述べるが、孔径約 2 nm から約 100  $\mu\text{m}$  に及ぶ孔径分布が得られる。この範囲は紙中に存在するほぼすべての空隙の大きさを含んでおり、本方法は紙の空隙構造の評価・研究法として最も有用と考えられる。ただし、筆者が本研究を開始した 1973 年以前に本方法を紙に適用した例は、Corte<sup>21)</sup> が 1958 年に始めて用いて以来、McKnight ら<sup>75)</sup> が乾燥方法の異なる紙に、正木ら<sup>72)</sup> がコート紙に用いたのが主なものであり、意外と少なかった。他の 1 つは、Corte のジオキサン法<sup>21)</sup> としてよく知られているガスドライブ法<sup>7), 23), 35)</sup> である。すなわち、試片で仕切った試料セルの上部に繊維壁を膨潤させない液体、例えばジオキサンを満たし、セル下部から不活性気体を導入して、気体の圧力と試片を透過する気体の流速を測定する方法である。得られた気体圧力-流速曲線を図上微分することにより、気体の透過した空隙通路の最も狭い孔径とその通路の数の分布を算出する。

その他、上述した方法と異なる観点からのアプローチとして以下の方法がある。すなわち、統計幾何学法は、紙の構造を 2-D シートの重畳と考え、繊維の幾何学的寸法から最大孔径、平均孔径、孔径分布などを算出する方法である<sup>22), 24)</sup>。ただし、この方法はパルプ繊維の性質、シート作成時の条件などを考慮するには至っていない。また、最近進歩の著しい画像解析法<sup>19)</sup> を紙の断面顕微鏡写真に応用してその孔径分布を得ることも可能と考えられる。

本研究では、繊維間の空隙を中心とする紙中のほとんどすべての空隙を検討しうることを、他の多くの多孔性材料の空隙構造の研究にもよく用いられ、かつ測定原理、解析法、問題点などについての研究報告の多いこと、空隙構造についての情報が比較的多く得られることなどの理由で、上記の方法の中から水銀圧入法を選び、これにより紙の空隙の評価およびその構造の検討を行うことにした。

## 試料および実験法の概略

本章で用いた試料の調製法，および共通する物理的性質の測定法をまとめて以下に記述する。

### 試料調製法

本研究に供試した試料は，以下のようにして調製した手すきシートである。市販の針葉樹さらしクラフトパルプ（原木構成：半分は western red cedar (*Thuja plicata*), 残り半分は hemlock (*Tsuga heterophylla*) と spruce (*Picea glauca*) である）から，叩解程度，湿圧および坪量の異なる一連の手すきシートを TAPPI 標準法に準じて調製した。ただし，叩解は PFI ミルを用い，その条件はクリアランス 0.2 mm，パルプ濃度 10%，パルプ量（絶乾）24 g とした。なお叩解程度は PFI ミル回転指数（回転数の約 0.1 倍，以下叩解度と略す）で示す。坪量は，120 g/m<sup>2</sup> 未満までは紙料の繊維濃度を調節することにより，120 g/m<sup>2</sup> 以上は約 60 g/m<sup>2</sup> のクーチ直後の湿シートを重ね合わせることで変化させた。なお，シート表裏間の表面粗さの差を小さくする目的で，湿シートは汙紙ではさんだ後湿圧（標準は 3.5 kg/cm<sup>2</sup>）を加えた。乾燥は乾燥リングによる拘束下約 3 時間の強制風乾とした。さらに第 5 節では，上述のパルプを JIS P 8207 に準じて分別した 20 メッシュ保持分（長繊維フラクションと呼称，重量平均繊維長約 3.6 mm），20 メッシュ通過 150 メッシュ保持分（短繊維フラクションと呼称，重量平均繊維長約 1.3 mm）についても同様にして手すきシートを調製した。

### 物理的諸性質の測定法

引張り強さ（裂断長）：—自記記録式引張り試験機（島津オートグラフ IM-100 型）を用い試片幅 15 mm，スパン長 100 mm，引張速度 10 mm/min の条件で，温度 20℃，相対湿度 65 ± 2% の標準環境において測定した。

散乱係数：—積分球を付した自記分光光度計（島津 MPS-50 L）を用いて測定した波長 565 nm における反射率から Kubelka-Munk 式を用いて計算した（11.2 項参照）。

走査電子顕微鏡観察：—シートの表面および断面の構造を観察するため，黒崎らの方法<sup>62)</sup>により新しいカミソリ刃で試料を切断，次いで導電処理した後，走査電子顕微鏡（日本電子 JSM-UⅢ型，以下 SEM と略）を用い，加速電圧 10 kV で観察した。

本章の研究では，以上のほか種々の実験法，測定法を用いた。その主なものは次のとおりであるが，詳細は当該個所で述べる。

水銀圧入法（第 1 節），紙の厚さ測定法（第 2 節），凍結乾燥試料調製法（第 3 節），透気性測定法（第 5 節）。



## 第 1 節 水銀圧入法の概要と紙への適用

水銀圧入法は、1921年にWashburn<sup>140)</sup>がぬれない液体の圧入によって空隙を測定する方法を提案したことに始まる。その後、1945年にRitterとDrake<sup>27), 106)</sup>がぬれない液体として水銀を用いた装置を開発し、それ以来、マクロからミクロに及ぶ空隙構造の検討が可能でしかも測定手順の簡単なことなどから、水銀圧入法は多孔性材料の空隙構造の研究にかなり広く用いられている<sup>28), 51), 112)</sup>。本方法のこのような特徴は紙の空隙構造の研究においても有利に活用しうると考えられるが、緒言の中で述べたように、紙に適用された例は少ない。したがって、本方法を紙に適用するに際しては、基礎的事項を明確にするとともに、問題となる点をできるだけ残さないように配慮しなければならない。本節ではまず、水銀圧入法の測定原理、解析法および問題点を概説し、次いで本方法を紙に適用する場合の問題点を整理しかつ測定条件を検討する。

### 1.1 測定原理

水銀圧入法は、毛管現象を基礎とし、圧入液体に水銀を使用する点に大きな特徴がある。毛管現象は、液体の表面自由エネルギーが平衡状態で最小であることを内容としており、次のラプラス式で示される<sup>1), 28)</sup>。

$$P_c = \sigma (1/r_1 + 1/r_2) \quad (1-1)$$

ここで $P_c$ は毛管圧力、 $\sigma$ は表面張力、 $r_1$ と $r_2$ は液表面の二つの主曲率半径である。平衡状態にある液面においては、メニスカスのどの点をとっても $r_1$ と $r_2$ の調和平均は等しく、毛管圧力の測定から孔径を求める方法はいずれもこの調和平均と孔径の関係を利用している。しかし非常に単純な空隙以外では、この関係は非常に難解である。空隙形状として最も単純な円筒毛管を仮定し、さらに毛管壁との接触角の効果を考慮すると式(1-1)は次のようになる<sup>28)</sup>。

$$P_c = 2\sigma \cos \theta / r \quad (1-2)$$

ただし、 $\theta$ は液体の接触角、 $r$ は毛管半径である。ここで液体として、その接触角が $90^\circ$ 以上のいわゆるぬれない液体を用いると、 $\cos \theta$ が負であるから、液体は圧力を加えなければ空隙に浸透しない。多くの多孔性材料は種々の大きさの空隙を有しているから、これを真空脱気した後水銀に浸し、水銀への圧力を順次増大すると、水銀はその圧力に応じて外部から逐次細か

い空隙に圧入されることになる。

## 1.2 解析方法と空隙構造のモデル

一般に多孔性材料の空隙構造は複雑であり、その厳密な幾何学的表現およびそのための測定は困難である。また、たとえそれが可能になっても、毛管現象や物質移動現象などの多孔性に基づく性質と関連させることができなければ、その利用上の意義は軽減する<sup>28)</sup>。したがって、空隙構造の研究としては、数学的に解析可能な空隙構造モデルを考え、そのモデルの特性値あるいはパラメーターを多孔性に基づく性質の測定から求めて、これを介して空隙構造を評価、検討することになる<sup>8), 28), 70), 131)</sup>。水銀圧入法による空隙の研究もこの考えの下に行なわれてきた。以下には空隙構造モデルと水銀圧入-退出曲線の一般的な解析法について概説する。

水銀の圧入容積を圧入圧力に対してプロットすると、水銀圧入曲線が得られる。もし空隙断面が円形であると仮定すると(円筒毛管モデル)、水銀の圧入圧力は式(1-2)により孔径に換算できるので、水銀圧入曲線は孔径の容積累積分布曲線になる。ここで、孔径 $r$ と $r+dr$ の間の容積を $dV$ 、空隙系の容積分布関数を $D(r)$ とすると、 $dV = D(r)dr$ であるから、得られた累積分布曲線を微分して、いわゆる孔径(容積微分)分布曲線を得ることもできる<sup>106)</sup>。

しかし、水銀は最も通りやすい空隙を経て試料内部に圧入されるため、水銀圧入路の孔径が小さい場合、内部の大きい孔径の毛管容積は圧入路の毛管容積として検知され、内部の大きい毛管孔径は検出できない(ボトル-ネック効果)。このような場合、上述のようにして得られた孔径分布曲線は見掛け上のものであり、真の孔径分布曲線ではない。この点に関し、Meyer<sup>78)</sup>は得られた孔径分布曲線を統計学的に処理して、ボトル-ネック型毛管の孔径分布を推定した。また Quynn<sup>98)</sup>は圧入-退出曲線の間のヒステリシス現象を簡単なボトル-ネック型毛管モデルで説明しようと試みた。

円筒毛管モデルに代って用いられる他の有用なモデルは充填球モデルであろう<sup>28)</sup>。充填球モデルは、本来粒子または粉体が集合して出来た多孔体の空隙構造を対象に発展したものである<sup>3), 55), 139)</sup>。最も単純な系として、図1-1に示したような均一な球から成る充填体の空隙を考えると、その構造は狭い通路(opening)と比較的広い空隙部分(interstice)から成り、それらは三次元に相互連絡している。Kruyer<sup>60)</sup>は、このような空隙構造での水銀圧入-退出挙動を研究し、圧入されうる水銀の大部分が狭い圧力範囲で一度に圧入されること(break-through)、また減圧に際しては、圧入された水銀の大部分が狭い圧力範囲で一度に退出し(withdrawal)、その時の圧力は圧入時の圧力よりかなり低いこと、さらに圧入された水銀のほとんどが退出することを実験的に確認した。これらの現象について彼は次のように考えた。

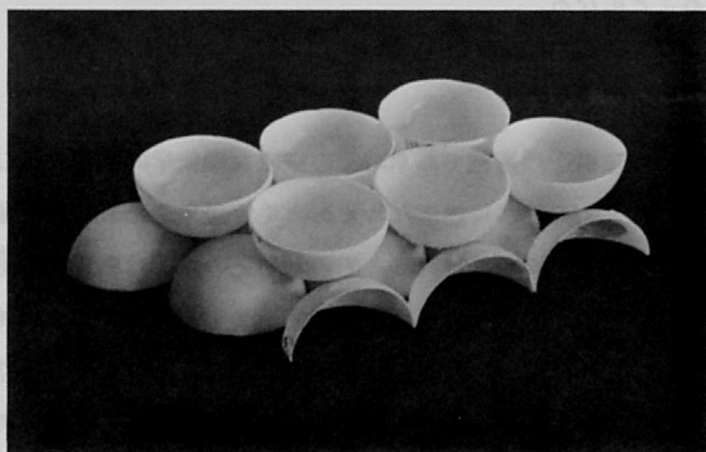


図1-1 充填球の作る相互連絡した空隙（充填球構造）

すなわち、圧入は水銀が最外層の opening を通過できる圧力で始まり、これに続く interstice、その内側の opening、interstice の順にすべての interstice がほぼ同時に水銀で充填されるが、この opening を通過する圧力、すなわち breakthrough 圧は opening に内接する円の直径と対応する。この時点で水銀は空隙の opening および interstice を満たしているが、球と球の接点周辺に円環状の空隙を残す。ここで更に圧力を増加すると、この円環状部分（toroidal region と呼ばれる）にもしだいに水銀が圧入される。一方圧力を減じると、水銀は球と球の接点周辺からしだいに退出し、ついには各接点周辺に生じた水銀面が相互に干渉し始めるが、interstice に存在する水銀はすべてこの時点で退出する。この時の圧力、すなわち withdrawal 圧は interstice に内接する球の直径に対応する。ただし、充填球構造では opening に内接する円の直径は interstice に内接する球の直径より常に小さい。したがって、breakthrough 圧は withdrawal 圧より常に大きく、退出曲線は圧入曲線より低圧側に位置して典型的なヒステリシス現象を呈する。

Kruger の報告以後、充填球モデルに基づく水銀圧入-退出曲線の解析は、以下に述べる研究者たちにより更に検討が加えられた。すなわち、breakthrough 現象と充填球構造の関係は Frevel と Kressly<sup>33)</sup>、Mayer と Stowe<sup>73)</sup> および Iczkowski<sup>50)</sup> により理論的に検討された。特に Mayer らの推定した、規則的な充填球構造（空隙率 26 ~ 48 %）における空隙率と breakthrough 圧の関係は、球径および充填状態の変動を考慮すれば、実測値とかなりよく一致することが確められ<sup>6)</sup>、粉体粒子の粒径分布の測定原理として用いられている<sup>90)</sup>。Breakthrough 後の圧入挙動、すなわち toroidal region への圧入についても、その圧入容積と圧入圧力および接触角との関係は Mayer ら<sup>74)</sup> により計算され、Bell<sup>6)</sup> によりその結果がおおむね妥当であ

ることが認められた。

一方、充填球モデルの退出曲線を検討した研究、特に理論的な研究は少ない。したがって、圧入曲線と比べると退出曲線については不明確な点が多いが、ガラス球充填体を用いた Bell<sup>6)</sup> の実験結果は次のことを教える。(1) toroidal region での水銀圧入-退出のヒステリシスが前進・後退接触角の差に基づくとするれば、後退接触角は前進接触角を  $134^\circ$  とすると、それより約  $6 \sim 8^\circ$  小さいこと、(2) 測定条件を選択すると、退出曲線から得られる withdrawal 圧の換算直径は interstice に内接する球の直径の計算値に近い値になること、(3) 水銀の退出挙動には球の接点周辺での水銀の充填状態が関与することなどである。

他方、Svata<sup>120)</sup> は充填球モデルに基づく水銀の圧入-退出挙動の解釈に一応の評価を与えながらも、その適用が空隙率  $23 \sim 48\%$  の多孔性材料に限定されることから、空隙率がさらに大きい多孔性材料について Reverberi らの提案した解析方法<sup>105)</sup> を適用した。この方法は、水銀圧入-退出走査線を解析して空隙の狭い部分と広い部分（充填球構造の opening と interstice に対応する）のそれぞれの孔径分布、すなわちボトル-ネック型孔径分布を得るものである。ただしこの方法は、多孔性材料でのガス吸着や毛管現象でのヒステリシスの説明に用いられる "domain theory"<sup>31)</sup> を基にしているが、Bell<sup>6)</sup> は、実験に基づく検討から、水銀圧入-退出のヒステリシスにこの理論を適用することは問題があり、この解析法により得られた結果が疑わしいことを指摘している。

### 1.3 問題点

#### 1.3.1 水銀の表面張力と接触角

式(1-2)から明らかなように、水銀の表面張力と接触角の値は水銀圧入-退出挙動に直接影響する。

水銀の表面張力は温度により変化するが、一定温度における測定値もその測定法、測定条件により異なることが知られている<sup>143)</sup>。ただし、室温における実測値の多くは  $473 \sim 485 \text{ dyn/cm}$  ( $473 \sim 485 \text{ m N/m}$ )<sup>35), 90), 143)</sup> の間にあるので、水銀圧入法にはその平均的な値  $480 \text{ dyn/cm}$  ( $480 \text{ m N/m}$ ) を用いた報告が極めて多い<sup>75), 98), 106), 111)</sup>。

水銀の接触角については以下のような問題点がある。すなわち、(1) 試料の表面粗さ・汚れなどにより、その正確な測定が困難、(2) 前進・後退接触角の区別が必要か否か、(3) 圧力依存性が存在するか否か、などである。ただし、水銀圧入法を用いた既往の研究では、前進・後退接触角の区別をせず、また接触角は圧力に依存しないとして、 $130 \sim 142^\circ$  の間の特定値を用いた例が多い。例えば、Ritter と Drake<sup>106)</sup>、Quynn<sup>98)</sup> は多くの有機物に対する平均的な値とし

て  $140^\circ$  を用い、他方 Rootare<sup>111)</sup> は、無機粉体の比表面積を BET 法および水銀圧入法から求め、それらの値が比較的良好に一致することから、接触角として  $130^\circ$  を用いた。ただし本研究では、接触角を  $140^\circ$  としたが、参考のため圧入圧力を併記した。

### 1.3.2 紙の圧縮変形

水銀圧入法を紙に適用するに際して最も懸念される点は紙の変形であろう。すなわち、空隙内に水銀が圧入される以前あるいは圧入される間に、水銀の圧力により紙層が圧縮変形するかどうか、また紙内部で構造の変化や繊維壁のコラップスなどが生じるかどうかである。これらの問題に関する既往の研究はいずれも部分的および間接的であるが、高压領域を除き、圧入中における紙の変形を示唆した報告はみあたらない。

紙の厚さ方向に力がかかる圧縮試験と異なり、水銀圧入法では紙に対してあらゆる方向から静水圧が加わる。また、紙が厚さ方向に圧縮変形を始める圧力、すなわち約  $3 \sim$  約  $25 \text{ kg/cm}^2$  (約  $0.3 \sim$  約  $2.5 \text{ MPa}$ , 換算直径約  $6 \sim 0.6 \mu\text{m}$ )<sup>81)</sup> ではすでに紙層内に多くの水銀が圧入されており、水銀はむしろ紙の構造を支えるように作用すると考えられる。例えば Levin ら<sup>65)</sup> は、圧力  $25 \text{ kg/cm}^2$  以下では繊維ネットワークの圧縮効果が無視できると考えている。

一方、高压領域に関して、McKnight ら<sup>75)</sup> は溶媒置換および凍結乾燥試料の場合、圧力が  $75 \text{ kg/cm}^2$  ( $7.4 \text{ MPa}$ , 換算直径約  $0.2 \mu\text{m}$ ) 以上での水銀の圧入には繊維壁内の空隙のコラップスおよび繊維実質部分の圧縮変形が関与すると考えている。他方、Stone ら<sup>119)</sup> は同様の試料について最高圧入圧力  $1050 \text{ kg/cm}^2$  ( $103 \text{ MPa}$ , 換算直径約  $14 \text{ nm}$ ) までの測定を行ったが、繊維の圧密化を示唆する結果は得られなかったと報告している。このように、高压領域での紙の変形は明確でないが、いずれにしても、圧入圧力約  $75 \text{ kg/cm}^2$  以上での圧入量はわずかであり、それが繊維壁のコラップスによるとしても、繊維間の空隙構造を主な対象とする本研究において大きな障害になることはほとんどないと考えられる。

## 1.4 測定装置、測定操作および測定結果の表示

測定装置：本研究に使用した測定装置（島津水銀圧入式ポロシメーター 905-I 型）は、 $0.035 \text{ kg/cm}^2$  ( $3.5 \text{ kPa}$ ) から  $3500 \text{ kg/cm}^2$  ( $345 \text{ MPa}$ ) に及ぶ圧力範囲での水銀圧入容積が測定可能である。本装置は、水銀だめ、真空系、加圧液体（真空ポンプ油）の入った加圧容器、ジラトメーターと一体となった試料セル、ジラトメーターの検出部、圧力計などから成るが、その概要は図 1-2 に示す。なお、本装置の試料セルは図 1-3 に示すような形状の一組のガラス製容器であり、試片を外筒 A の試料室に装填後 A と内筒 B を組み合わせる。試料室は外径



し、これらを圧入圧力に対してプロットすることにより表示した。(1)試料の単位質量当たりの水銀圧入累積容積 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) (2) 水銀圧入空隙容積の百分率 (%), (3) 水銀の圧入されていない体積部分 (実質の体積と水銀が未圧入の空隙容積との和) の比容積 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) であり, (3) は以下では Stone-Scallan プロット<sup>119)</sup> と呼称する。

なお, (3) の表示において, 圧入圧力  $700 \text{ kg}/\text{cm}^2$  ( $69 \text{ MPa}$ , 換算直径約  $0.02 \mu\text{m}$ ) までに紙中のすべての空隙が水銀で満たされると仮定すると, その時の比容積は繊維実質部分の比容積 (本研究では  $0.641 \text{ cm}^3/\text{g}$ <sup>75), 119)</sup> そのものになる。実質部分の比容積が等しい試料においては, この表示法による曲線は圧入圧力  $700 \text{ kg}/\text{cm}^2$  で一致し, この点を出発点とする曲線で

比較すれば, 高圧力領域の空隙の検討が便利となるのは後にみられるとおりである (例えば, 図 1-4 B, 図 3-6)。

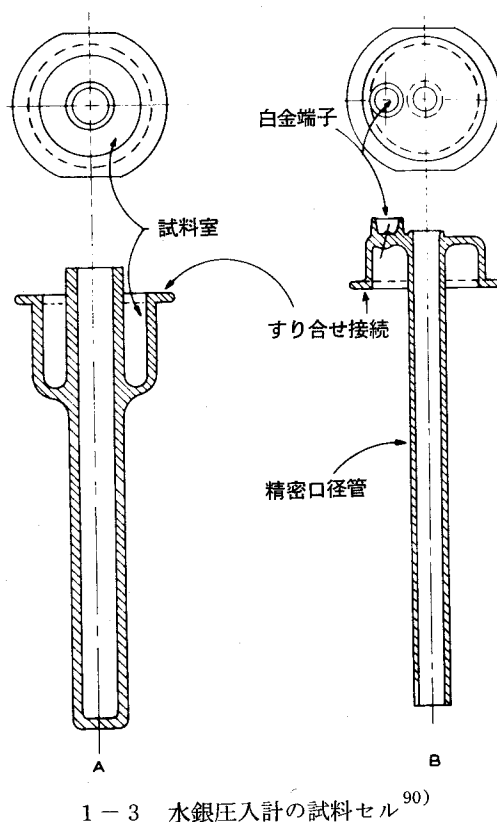
## 1.5 測定条件

### 1.5.1 試片形状と装填方法

試片の形状およびその重なりが水銀圧入曲線に及ぼす影響を検討する目的で以下の実験を行った。すなわち, 試片形状およびその装填方法を以下のように変化させて, それぞれ水銀圧入曲線を測定した。

- a :  $2.5 \times 1.5 \text{ cm}$  15 枚, 4 組に分け, 各組ごとに重ねて装填
- b :  $2.5 \times 1.5 \text{ cm}$  15 枚, 試片表面の四隅にエポキシ樹脂の半球状突起物を付け, 試片相互の間隔を十分に取って装填
- c :  $1 \times 0.5 \text{ cm}$  100 枚, ランダムに装填
- d :  $2.5 \times 10 \text{ cm}$  2 枚, ひだ状に折り, 互いに重なり合わないよう装填

図 1-4 は, 結果を水銀圧入空隙累積容積 - 圧入圧力曲線 (同図 A) および Stone-Scallan



プロット(B)で表示したものである。後者(B)では、各曲線は  $0.3 \text{ kg/cm}^2$  ( $30 \text{ kPa}$ ) 以上の圧力領域でほぼ一致し、それ以下の圧力領域で試片形状および装填方法の相違による影響が現われる。一方前者(A)において、この低い圧力領域での水銀圧入容積は、試片を重ねて装填した a が最も多く、以下 c,  $b \approx d$  の順に小さくなる。すなわち、試片相互の間隔を十分離して、a と同じ大きさの試片を装填した b の圧入曲線は d のそれと全圧力領域にわたってほぼ一致する。これらの結果は、測定に際し、試片相互の重なりが低い圧力領域の圧入曲線に重大な影響を与えること、また試片形状による影響は無視しうることを示す。

以上の結果から、本研究では  $3 \times 2.5 \text{ cm}$  の試片 3 枚を相互に重ならないように (三角柱状になるように) して試料室に装填する方法をとった。測定結果の一例として、未叩解パルプからの手すきシート (湿圧  $0 \text{ kg/cm}^2$ ) を供試し、

3 回測定して再現性を検討した実測例を図 1-5 に示す。圧入曲線では低圧力領域から良好な再現性がみられ、また退出曲線についてもほぼ満足しうる結果を示している。

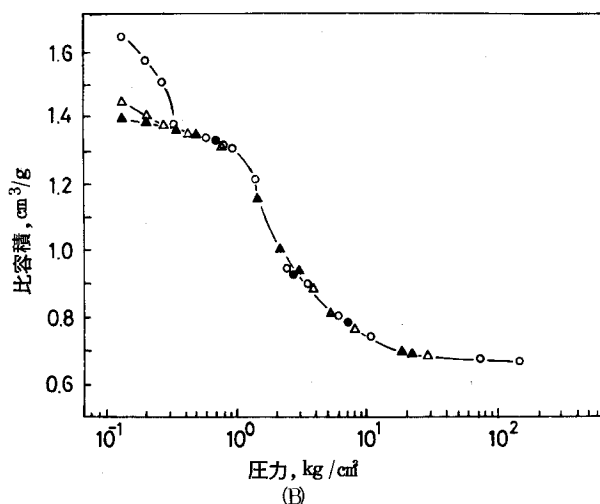
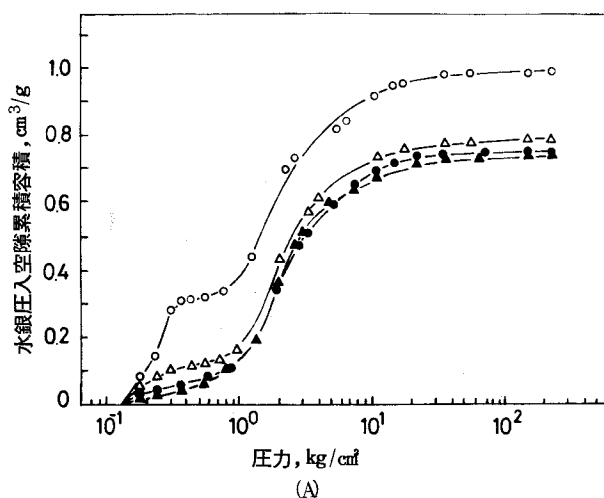


図 1-4 試片形状および装填方法の水銀圧入曲線に及ぼす影響 (試料: 未叩解パルプからのシート, 坪量  $101 \text{ g/m}^2$ , 湿圧  $3.5 \text{ kg/cm}^2$ )  
○, ●, △, ▲, はそれぞれ本文中の測定条件 a, b, c, d に相当する

### 1.5.2 水銀圧入-退出挙動の異方性

紙の空隙構造に由来する性質には、紙面に平行な方向 (X-Y 方向) と垂直な方向 (Z 方向) の間で相違を示すものが多い (例えば液体の浸透速度<sup>4)</sup>)。水銀の圧入-退出挙動においても、このような異方性が存在するか否かを検討するため以下のような実験を行った。すなわち、比較



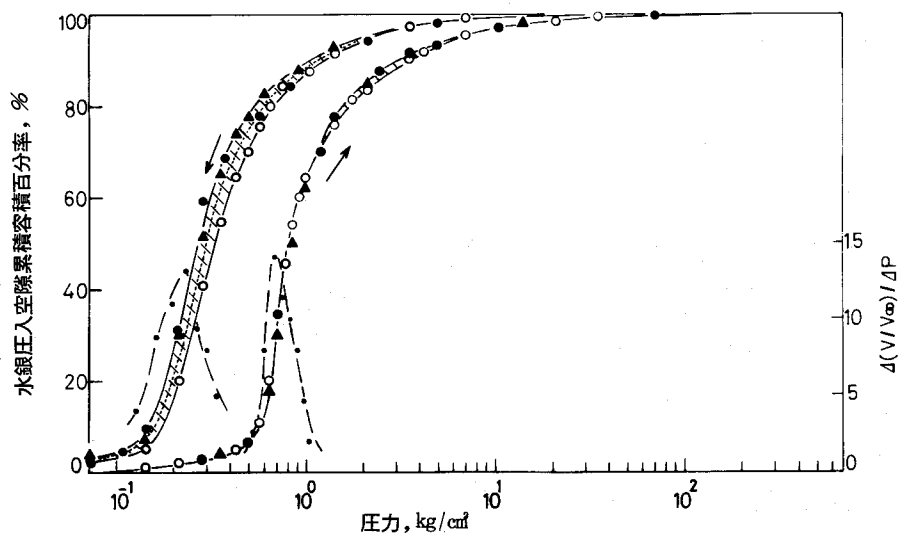


図1-5 水銀圧入-退出曲線の再現性 (試料: 未叩解パルプからのシート, 坪量  $120 \text{ g/m}^2$ , 湿圧  $0 \text{ kg/cm}^2$ )

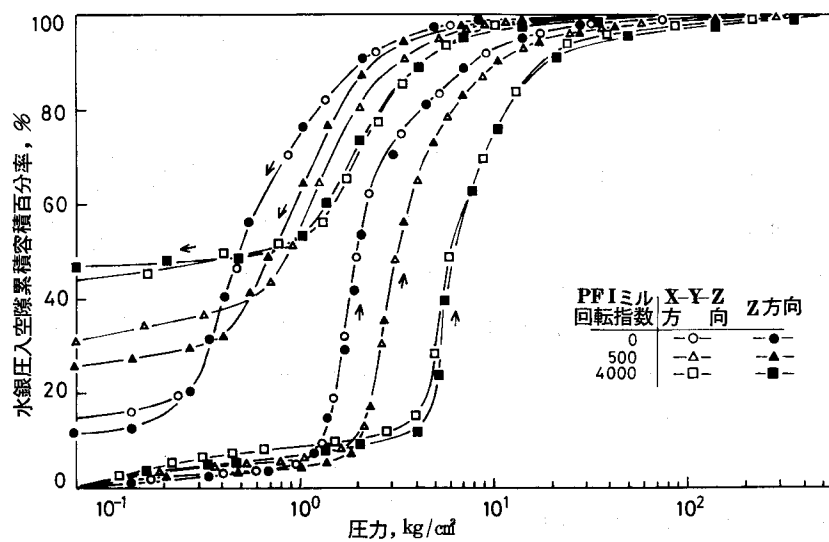


図1-6 手すきシートの水銀圧入-退出曲線に及ぼす水銀圧入方向の影響

的厚手すきシート（未叩解パルプからのシートでは坪量は  $570\text{g/m}^2$ 、厚さ  $0.86\text{mm}$  であり、シート表面総面積と断面総面積の比を約  $10:1$  とした。）を供試し、その横断面をエポキシ樹脂で封じたときの水銀圧入-退出曲線と封じなかったときのそれを比較して図 1-6 に示した。叩解度の異なるいずれのシートにおいても水銀圧入-退出挙動に相違は認められない。このことは、シートの表面および断面に存在する空隙の大きさ、数などが相違するとしても、水銀圧入-退出曲線に影響するほどではないこと、さらに紙層内の空隙が三次元に相互連絡していることを示唆していると考えられる。

## 1.6 要 約

本節では、水銀圧入法の測定原理、解析法、問題点などを概説し、併せて紙の空隙構造の研究に本方法を適用する場合の問題点および測定条件を検討した。

水銀圧入法で測定可能な空隙の大きさの範囲は直径約  $4\text{nm}$  から約  $400\mu\text{m}$  と広く、本研究で用いた圧力範囲（ $0.07 \sim 700\text{kg/cm}^2$ 、換算直径  $0.02 \sim \text{約 } 200\mu\text{m}$ ）でも紙中に存在するほぼすべての空隙の検討が可能と考えられる。

空隙構造に円筒状毛管を仮定すると、水銀圧入曲線は毛管直径の容積累積分布曲線を示すことになる。ただし、水銀は各圧力下で通過可能な空隙を経て内部に圧入されるため、ボトル-ネック型毛管が存在すると、内部にある大きい直径の空隙の大きさおよび容積は検知されず、この直径分布曲線は見掛け上のものとみなすべきである。他方、空隙構造を充填球の作る相互連絡した空隙と仮定すると、水銀圧入-退出挙動はおおむね次のように説明できる。狭い圧力範囲における多量の水銀の圧入は、充填球構造の opening を通って内部の interstice への圧入であり、一方、狭い圧力範囲における多量の水銀の退出は interstice からの退出である。充填球構造における opening の大きさは interstice のそれより常に小さく、これが水銀圧入-退出曲線がヒステリシスを示す主な原因になる。

水銀圧入に際して紙の圧縮変形が懸念されたが、少なくとも空隙容積の大部分を占める繊維間の空隙構造は変化しないと考えられ、また高圧力領域での圧入においても構造の変化を明確に示す証拠はみあたらなかった。

試料セル内に装填した試片間には細隙が生じやすく、試片の形状および装填方法によってはこれが原因で、低い圧力領域での圧入曲線に任意的なずれがみられる。ただし、適当な装填方法を用いると、このような任意的なずれを避けうることを見いだした。

叩解程度の異なる一連の手すきシートにおいて、その断面を封じた試片の水銀圧入-退出曲線は封じなかったシートのそれとほぼ一致した。このことは、シートの表面および断面に存在

する空隙の大きさ，数などが相違するとしても，水銀圧入－退出曲線に影響するほどではないこと，さらに紙層内の空隙が三次元に相互連絡していることを示すと考えられる。

## 第 2 節 紙における水銀圧入 - 退出挙動の解析

### 2.1 水銀圧入法による厚さ測定

水銀圧入法では、水銀は外部から空隙内に圧入されるため、もし紙の中に孤立した空隙がなければ、圧入が完了した時点での圧入水銀容積は紙の空隙容積を示すことになる。紙の繊維部分の体積と空隙容積の和は紙の全体積であり、これを面積で割ると厚さが求まる。すなわち、紙の質量を  $M_f$ 、その実質部分の密度を  $\rho_f$ 、全圧入水銀容積を  $v$ 、紙の面積および厚さをそれぞれ  $A$  および  $t$  とすると、次式が成立する<sup>36)</sup>。

$$t = (M_f / \rho_f + v) / A \quad (2-1)$$

本研究では、このようにして求めた厚さを水銀圧入法による厚さと呼称し、以下の研究では特記しない限り、試片の厚さはこの方法により求めた。

未叩解および軽度に叩解したパルプからの手すきシートを供試し、マイクロメーターおよび水銀圧入法により求めた厚さとそれらの坪量との関係を図 2-1 に示す。ただしマイクロメーター法による厚さとは、シチズン MEI-10 型 (JIS P 8118 に準拠) を用い、 $3 \times 2.5$  cm の試片 3 枚についてそれぞれ 3 ケ所測定した平均値であり、その後水銀圧入法試験に供した。従来から指摘されてきた<sup>129)</sup> ように、マイクロメーターで測定した厚さは、坪量約  $30 \text{ g/m}^2$  までの低坪量域では坪量の増加に伴い急激に

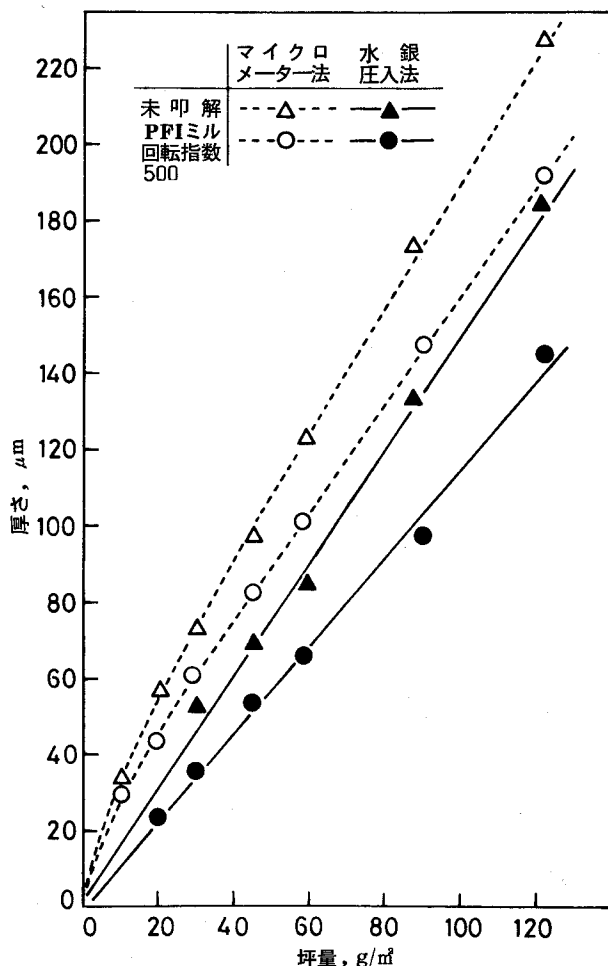


図 2-1 マイクロメーター法および水銀圧入法による手すきシートの厚さと坪量の関係

増大するが、坪量が更に増加すると坪量にほぼ比例して大きくなる。したがって、高坪量域での直線関係を縦軸（厚さ軸）にまで延長すると、その縦軸上の切片は  $20 \sim 25 \mu\text{m}$  の正の値を示す。一方、水銀圧入法による厚さと坪量の関係は、いずれのシートもほぼ原点を通る直線となり、水銀圧入法による厚さがいわゆる“平均的な厚さ”<sup>135)</sup>に近いことを示唆する。

各坪量でのマイクロメーター法による厚さと水銀圧入法による厚さの差は、坪量が大きくなると増大し、坪量が  $120 \text{ g/m}^2$  において約  $50 \mu\text{m}$  である。これは、上述の厚さ—坪量の関係を示す直線のこう配がこれらの厚さ測定法の間で異なることを示すが、水銀浮力法<sup>141)</sup>により紙の厚さを測定した既往の研究<sup>56)</sup>にも類似した結果が報告されている。

### 2.1.1 厚さ測定法の吟味

水銀圧入法による厚さは既に述べたように紙の平均的な厚さを示すが、この方法には次のような問題点があると思われる。その一つは繊維実質部分の密度の正確な値である。他の一つは測定される水銀圧入容積が真に紙の空隙容積とみなしうるか否かであり、後の問題点は紙の圧縮性、表面粗さ、孤立した空隙の存在と関連する。

木材パルプ繊維の実質部分の密度はその調製法（蒸解法、収率など）および測定法により若干異なるが、文献にみられる測定値の多くは  $1.50 \sim 1.56 \text{ g/cm}^3$  の間にある<sup>44), 75), 119), 147)</sup>。ただし、 $1.50 \sim 1.56$  の範囲内でどのような密度を採用しようとも、その影響は比較的小さい（数  $\mu\text{m}$  以内）ので、本研究では  $1.56 \text{ g/cm}^3$  の値を用いた。

一方、水銀圧入容積は測定上限・測定下限圧入圧力に関係する。前者については、圧入圧力  $700 \text{ kg/cm}^2$  ( $69 \text{ MPa}$ ) までに紙層内の相互に連絡した空隙はすべて水銀で満たされると考え、この圧力を測定上限圧入圧力としているのは前述のとおりである。なお、紙中の孤立した空隙については、その存在を実証した報告はなく、また圧入圧力  $700 \text{ kg/cm}^2$  においても水銀が圧入し得ず、かつコラップスも生じない孤立した空隙が紙の空隙容積のかなりの部分を占めるとは考え難いことを付言しておきたい。

他方、測定下限圧力は、紙表面に接する水銀面の凹凸の曲率、さらに紙の圧縮性などに関連する。図2-2は紙の断面と圧入前の水銀の様相を描いた模式図である。紙の断面プロフィールは縦横比約10であり、水銀面も

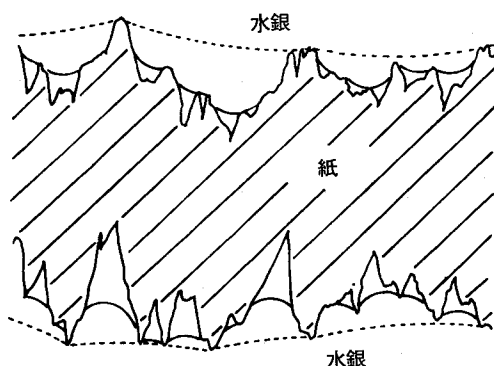


図2-2 紙の断面と圧入前の水銀の様相を描いた模式図（縦横比 10 : 1）

それに合わせて描かれているが、水銀は圧力に対応する曲率で紙の表面に接し、紙の表裏におけるこのような水銀面間の距離が水銀圧入法による厚さとなる。ただし、測定下限圧力を上げて紙の表面に接する水銀表面の曲率半径を小さくすると、例えば図2-2において水銀断面は点線から実線に変わる。その結果、点線と実線の間の水銀容積に対応して厚さは減少するはずである。また、測定下限圧力の増加により紙が圧縮変形する場合も、減少した体積に対応して厚さが減少することになる。

未叩解および軽度叩解したパルプからのシート（坪量、 $120\text{g/m}^2$ ）について、水銀圧入法による厚さと測定下限圧力との関係を図2-3に示した。これらのシート、すなわち通常の紙では測定下限圧力が多小大きくなっても厚さの減少はほとんどみられないことが知られる。他方、非常にかさ高い紙あるいは表面の粗い紙では、測定下限圧力が厚さの値に影響することが予想される。例えば、未叩解パルプから調製した凍結乾燥手すきシートの厚さと測定下限圧力の関係を図2-3に併せて示したが、測定下限圧力が $0.1$ から $0.5\text{kg/cm}^2$ （ $10$ から $50\text{kPa}$ ）になると、厚さは約 $15\mu\text{m}$ 減少する。なお本研究では、特記しない限り、厚さ測定の下限圧力を $0.07\text{kg/cm}^2$ （ $7\text{kPa}$ ）としているのは前述のとおりである。

### 2.1.2 密度および空隙率の算出

種々の程度に叩解したパルプからの手すきシート（坪量 $120\text{g/m}^2$ ）を供試し、測定法による厚さの相違およびそれが密度と空隙率に与える影響を検討した。表2-1はその結果を示すが、いずれの厚さ測定法を用

いても、叩解の進行に伴い厚さおよび空隙率は減少し、他方密度は増大する。特に、叩解度の小さい間での変化が著しい。ここで注意すべき点は、厚さが測定法によりかなり変化することに対応して、密度および空隙率もかなり異なることである。すなわち、マイクロメーター法による厚さのかわりに水銀圧入法による厚さを用いると、密度は $0.13 \sim 0.35\text{g/cm}^3$ 増大し、空隙

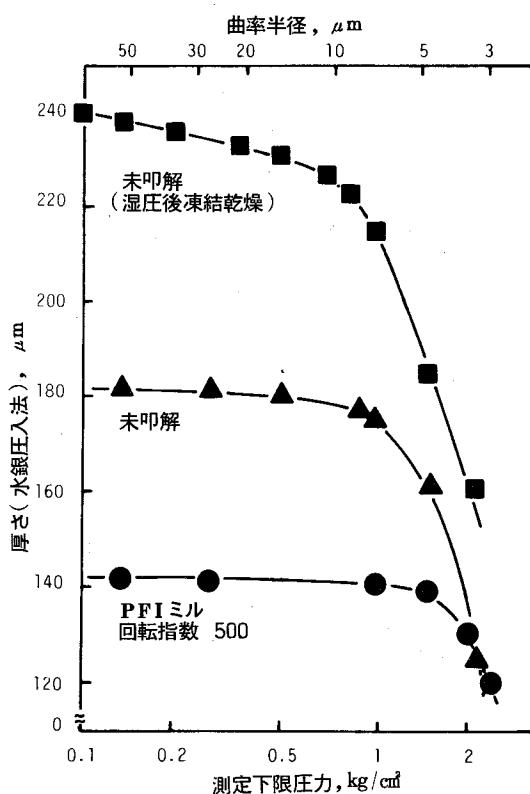


図2-3 水銀圧入法による手すきシートの厚さと測定下限圧力の関係（坪量  $120\text{g/m}^2$ ）

表 2-1 マイクロメーター法および水銀圧入法による手すきシートの厚さ、密度および空隙率の比較

PFIミル 回転指数	C.S.F ml	厚 さ		密 度		空 隙 率	
		マイクロ メーター法 mm	水 銀 圧入法 mm	マイクロ メーター法 g/cm <sup>3</sup>	水 銀 圧入法 g/cm <sup>3</sup>	マイクロ メーター法 %	水 銀 圧入法 %
0	661	0.23	0.18	0.53	0.66	66	57
500	622	0.19	0.14	0.64	0.85	59	46
1000	521	0.17	0.12	0.72	1.04	54	33
2000	347	0.16	0.11	0.73	1.09	54	30
3000	193	0.16	0.11	0.74	1.09	52	30

坪量：120g/m<sup>2</sup>

率は 9 ～ 22 % 減少，かつその程度は叩解度の増加により大きくなる。なお，両測定法間での厚さの差は紙表面の粗さを示す一つの尺度と考えられる<sup>56)</sup>が，予想に反し，これらの差は叩解度に関係なくほぼ一定値（約 50  $\mu$ m）を示した。類似した結果は Taylor<sup>129)</sup> により報告されており，この差は，叩解の影響が現われるであろう小さいオーダーの表面粗さより，叩解の程度が異ってもほぼ同様に生じるであろう地合やワイヤーマークなどに関係する比較的大きいオーダーの表面粗さに基づくと考えられる。

## 2.2 紙の水銀圧入-退出曲線の充填球モデルに基づく解析

第 1 節において述べたように，紙の空隙容積の大部分を占める繊維間の空隙は三次元に相互連絡しており，その空隙の実態（図 3-4，4-1 参照）は充填球モデルにおける相互連絡した空隙（図 1-1 参照）と類似する。また図 1-5 にみられるように，紙の水銀圧入-退出曲線は充填球モデルにおけるそれ<sup>6), 60)</sup>に近似する。これらの点を考慮すると，紙の水銀圧入-退出曲線の解析には，円筒毛管モデルより充填球モデルの概念を用いた解析の方が適切と考えられる。

充填球構造とその水銀圧入-退出挙動の関係を参照して，紙の空隙構造とその水銀圧入-退出挙動の関係を考察すると次のようになる。水銀は，初め紙表面の大きいくぼみに圧入され，次いで繊維間の隘路を通して繊維間の広い空隙に圧入される。多くの水銀が狭い圧力範囲内で一度に圧入されるのがこれに相当する。さらに圧力を増加すると，水銀は繊維間結合点周辺，および壁孔を経て繊維間腔などに圧入されて，紙への水銀の圧入は完了する。一方，圧力が減少すると，繊維間結合点周辺から水銀が退出し始め，さらに圧力が低下すると，繊維間の広い空隙に充填されていた水銀のかかなりの部分が退出する。多くの水銀が比較的小さい圧力範囲内で退出するのがこれに相当する。

充填球モデルにより水銀圧入-退出曲線を検討する場合、まず問題になるのはその空隙率であろう。軽度に叩解したパルプからの手すきシートをはじめ、空隙率が充填球モデルの空隙率の範囲内（23%（最密充填構造）～48%（単純立方構造））にある紙は多い。しかし、本研究に供試した手すきシートの中にもみられるように、空隙率が48%以上の紙もかなり多い。これら空隙率の大きい紙については、充填球モデルに基づく解析になお問題を残すが、これらの紙においても空隙の相互連絡性の良いことは、断面を封じたシートの水銀圧入-退出挙動（1.5項参照）などからでも明らかである。また空隙率が大きくなっても、狭い圧力範囲内の多量の水銀の圧入および退出は変わらない。

そこで本研究では、充填球モデルの空隙を示す特性値と考えられる breakthrough 圧および withdrawal 圧<sup>28)</sup>を、空隙率の大小にかかわらず、各シートの水銀圧入-退出曲線から求め、それらの値を通じて紙の空隙構造の変化、特に繊維間の空隙を主体とするマクロな空隙構造の変化を検討した。ただし、実測した水銀圧入-退出曲線は、それ程顕著な breakthrough, withdrawal 現象を示さない。したがって、本研究では、これら曲線を図上微分して、最も多量の水銀の圧入および退出が生じる圧力を求め、便宜上これらを見掛けの breakthrough 圧および見掛けの withdrawal 圧と呼称して用いるが、次のような点に注意する必要がある。すなわち、breakthrough 圧は狭い空隙部分（opening）の大きさ、withdrawal 圧は繊維間の広い空隙部分（interstice）の大きさにそれぞれ対応するが、このようにして求まる opening および interstice の大きさには、水銀の前進接触角と後退接触角の間の若干の差による影響が含まれること、さらに紙構造に特有の微細構造の影響も否定できないことなどである。ただし本章の研究では、同一のパルプを使用し、同じ方式でシートを調製しているので、見掛けの breakthrough 圧および見掛けの withdrawal 圧が、それぞれ繊維間の空隙の狭い部分（隘路）および広い部分の大きさの相対的な値を示していると考えても誤りないと思われる。

なお、充填球モデルの理論によると以下のような検討も可能である。すなわち、充填球の作る空隙構造において、球の充填状態および breakthrough 圧が与えられると球の直径が計算できる<sup>60)</sup>。例えば、軽度に叩解したパルプからの手すきシートの空隙率は47%であり、この空隙構造に単純立方構造の充填球モデル（空隙率47.6%）を仮定すると、その見掛けの breakthrough 圧が2.6 kg/cm<sup>2</sup>（254 kPa）であることから、この充填球モデルの球の直径は約14 μm になる。一方、既に述べたように、充填状態の異なる一連の充填球構造における breakthrough 圧と空隙率の関係は理論的に算出されており、図2-4の実線は球の直径を14 μm として計算したMayerら<sup>73)</sup>の理論曲線を、また点線はその延長線を示す。他方、この理論的關係と対比すべく、叩解度の異なる一連の手すきシートについて実測した見掛けの breakthrough 圧



と空隙率の関係を図中に黒丸で示した。これらの実測値はこの理論曲線に類似した傾向を示す。このことは、叩解によるシートの緊密化が充填球構造における充填状態の変化に対応する可能性のあることを示しており、かなり示唆にとむ結果と考えられる。すなわち、紙の構造を充填球構造と対比すれば、球は結合点間の繊維、すなわち繊維セグメントに相当すると推測される。しかし球径および充填状態の分布をどのように導入するかなどの詳しい検討については、問題が極めて複雑であり、さらに多くの基礎的研究を必要とする。

### 2.3 紙における水銀の残留

加圧後圧力を徐々に測定開始圧力にまで減じると多くの水銀が退出するが、紙層内に残る水銀も多少存在する。このような水

銀の残留は、DrakeとRitter<sup>28)</sup>、Quynn<sup>98)</sup>、Svata<sup>120)</sup>の研究にみられるように、他の多孔性材料においても認められ、また残留量はわずかであるがガラス球充填体においても観察される<sup>6)</sup>。しかし、その残留状態および原因などの詳しい検討はなされていない。

本研究では、紙層内における水銀の残留を検討するため、まず加圧-減圧のくり返し測定<sup>6), 83)</sup>を行った。図2-5は、残留する水銀の割合が比較的小さい未叩解パルプからの手すきシート（湿圧  $3.5 \text{ kg/cm}^2$ ,  $343 \text{ kPa}$ ）について、まず  $1 \text{ kg/cm}^2$  ( $98 \text{ kPa}$ , A点)まで加圧した後  $0.07 \text{ kg/cm}^2$  ( $6.9 \text{ kPa}$ )まで減圧、次いで  $2.2 \text{ kg/cm}^2$  ( $215 \text{ kPa}$ , B点)まで加圧した後  $0.07 \text{ kg/cm}^2$ まで減圧と、計4回加圧-減圧くり返して得られた結果を示す。また、図2-6は、残留する水銀の割合が比較的大きい叩解パルプ（PFIミル回転指数1000）からの手すきシートについて、上述と同様に4回の加圧-減圧くり返し測定を行った結果を示す。未叩解・叩解パルプから調製したいずれのシートにおいても、各サイクルにおける圧入曲線は圧力の増加に従って非サイクル測定における圧入曲線に近づき、前サイクルの最高圧入圧力（A, B, およびC点）で合一する。また、各サイクルにおける圧入水銀容積に対する残留水銀容積の割合は、その最

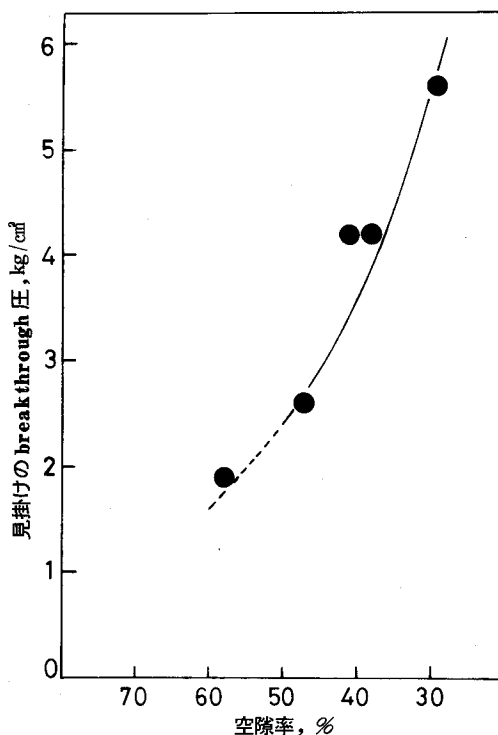


図2-4 手すきシートの見掛けのbreak-through 圧と空隙率の関係、実線は粒径  $14\mu\text{m}$  の均一な球からなる充填球構造におけるそれらの理論的關係、点線はその延長線を示す

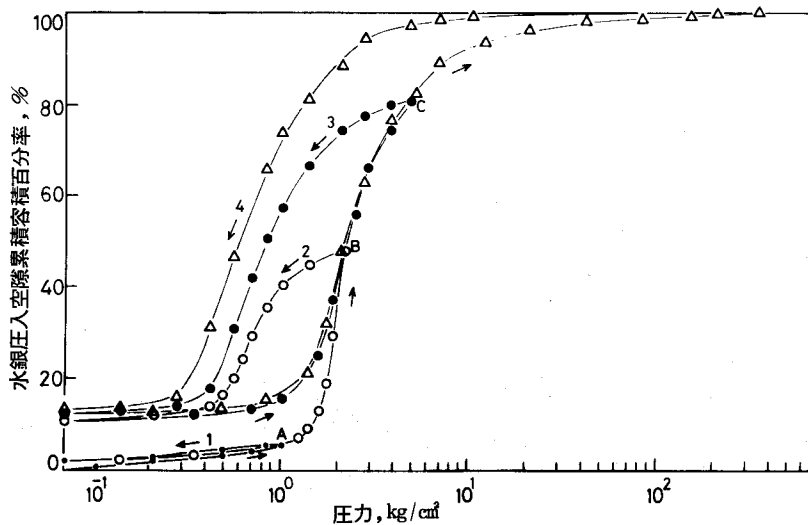


図 2-5 手すきシート（未叩解）のくり返し  
圧入-退出曲線

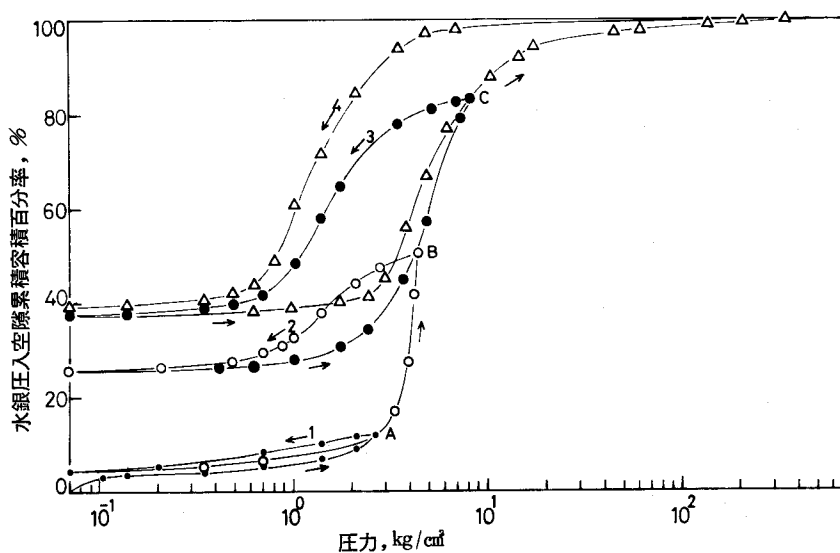


図 2-6 手すきシート（PFIミル叩解回転指  
数 1000）のくり返し圧入-退出曲線

高压入圧力が増加するに従い減少する。すなわち、未叩解パルプからのシートでは、水銀の残留する空隙のほとんどは圧入圧力  $2.2 \text{ kg/cm}^2$  ( $215 \text{ kPa}$ ) 以下のそれであり、また叩解パルプからのシートでも、水銀の残留は圧入圧力  $5 \sim 8 \text{ kg/cm}^2$  ( $490 \sim 785 \text{ kPa}$ ) 以下で生じている。このことは、残留する水銀の多くが繊維間の広い空隙に圧入された水銀の一部であることを示唆する。

紙内部における水銀の残留状態をさらに検討する目的で、水銀圧入-退出測定後の試片を光学顕微鏡で観察しようとしたが、供試したシートは厚く（坪量  $120\text{g/m}^2$ ）、水銀の存在位置を詳細に観察できなかった。ただし、未叩解パルプからの手すきシートを顕微鏡下で引き裂いて観察すると、図2-7Aにみられるように、融合して大粒となった水銀滴が繊維間に、その他破壊した繊維間結合点周辺、繊維内腔、繊維壁孔にも水銀の存在が認められた。なお、繊維内腔に存在する水銀量は繊維のコラップス（扁平化）の程度に左右され、扁平化しにくい夏材仮道

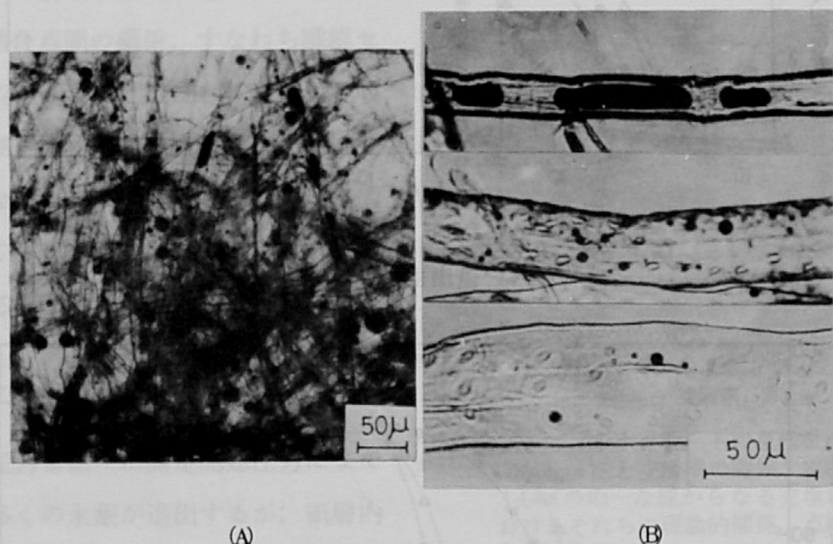


図2-7 減圧後の水銀残留状態（未叩解パルプからの手すきシート）

管に多く認められ、一方扁平化しやすい春材仮道管ではほとんど認められなかった（図2-7B）。この繊維内腔に残留する水銀については、壁孔がネックの作用をするボトル-ネック毛管構造をもつことに基因すると考えられる。ただし、繊維内腔に残る水銀量は比較的少なく、叩解パルプからのシートでは、繊維壁が扁平化するため、その量は更に減少するはずである。

第4節で詳しく述べるが、全退出水銀容積の全圧入水銀容積に対する比率（以下、水銀退出率と呼称する）は、抄紙条件により変化し、紙の空隙構造の一つの側面を示す重要な指標と考えられる。すなわち、充填球モデルにおいては、圧入された水銀はほぼすべて退出すると考えられており<sup>6), 60)</sup>、このような水銀圧入-退出挙動を示す空隙を“相互連絡性の良い空隙”と仮りに呼ぶことにすると、水銀退出率は、全空隙容積中に占める“相互連絡性の良い空隙”の容積割合、あるいは空隙の相互連絡性の度合を表わすと考えられる。

## 2.4 要 約

本節では、水銀圧入法による紙の厚さ測定法、および空隙構造の評価法を検討した。得られた結論は以下のとおりである。

水銀圧入法で求まる全水銀圧入容積を紙の空隙容積と考えれば、実質部分の体積（質量とその密度から算出）と全水銀圧入容積の和は紙の全体積であり、全体積を面積で割れば厚さが求まる。水銀圧入法による厚さと坪量の関係はほぼ原点を通る直線となり、この方法による厚さはいわゆる“平均的な厚さ”に近いと考えられる。本方法は、その原理が紙の構造に則しているため、紙面の粗い、またかさ高い紙などに適用する場合特に有用と考えられる。なお、水銀圧入法から求まる厚さはマイクロメーター法による厚さより小さく、その結果、水銀圧入法による厚さを用いて算出するシート密度の値は相対的に大きく、空隙率の値は相対的に小さい。

紙の空隙構造とその水銀圧入－退出挙動との関係はおおむね次のように説明される。水銀はまず紙表面の大きいくぼみに圧入され、次いで繊維間の隘路を通して繊維間の広い空隙に一度に圧入される。さらに圧力を増加すると、水銀は繊維間結合点周辺、および壁孔を経て繊維内腔などに圧入されて、紙への水銀の圧入は完了する。一方圧力が減少すると、繊維間結合点周辺から水銀が退出し始め、さらに圧力が減少すると、繊維間の広い空隙を充填していた水銀の多くは狭い圧力範囲内で退出する。

紙の空隙が三次元によく相互連絡していること、また、紙の空隙容積の大部分を占める繊維間の空隙の実態が充填球の作る空隙と類似していることなどを考慮すれば、水銀圧入法による紙の空隙構造の研究には充填球モデルの概念を用いた解析が有用と考えられる。そこで、各シートの水銀圧入－退出曲線から、最も多量の水銀が圧入および退出する圧力を求め、これらを見掛けの breakthrough 圧および見掛けの withdrawal 圧とすれば、相対的ながら、前者は繊維間の隘路の大きさを、また後者は繊維間の広い空隙の大きさを示すと考えられる。

減圧測定後紙中に残留する水銀は、主として繊維間の広い空隙に圧入した水銀の一部であり特に相互連絡性を失ってボトル－ネック型になった空隙に圧入された水銀に相当すると考えられる。また、全退出水銀容積の全圧入水銀容積に対する比率として定義される水銀退出率は、紙中における相互連絡性の良い空隙の容積比率、あるいは相互連絡性の度合を示す一つの尺度と考えてよいであろう。

### 第 3 節      コンソリデーション過程における 空隙構造の変化

紙は繊維の懸濁液から紙層形成およびコンソリデーション（クーチ，湿圧，乾燥，カレンダー掛けなどの総称）過程を経て作られる。後の過程で紙の構造および性質は大きく変化するが，その変化の様相を検討することにより紙の物理的諸性質に関連する多くの基礎的知見<sup>9), 40), 108)</sup>が得られている。このことは，紙の空隙構造を理解する上でコンソリデーションが極めて重要な意義をもつことを示しており，ここでは紙の空隙構造に関する基礎的理解を深める目的で，コンソリデーションの各過程で凍結乾燥した手すきシートを供試し，コンソリデーションの進行に伴うシートの空隙構造の変化を検討する。

#### 3.1 凍結乾燥ウェブの調製法

水銀圧入法および SEM 観察により湿潤ウェブ（コンソリデーション途中の，繊維間結合の乏しいシートをウェブと呼ぶ）の空隙構造を評価・観察する場合，その構造を保持しての乾燥が必要である。従来から凍結乾燥法，溶媒置換乾燥法，最近では臨界点乾燥法などがこの目的のために用いられているが，いずれの方法も完全に元の構造を保持しているとは言い難い。ただしこれらの中で，マクロな構造を比較的良好に保持すると考えられているのは凍結乾燥法であり<sup>97)</sup>，本研究ではこの方法を用いた。すなわち，あらかじめ液体窒素で冷却した真ちゅう製ブロック（縦 13 cm，横 9 cm，厚さ 3 cm）の上に，コンソリデーション各過程（ドレネージ直後，クーチ直後，湿圧直後）の湿潤手すきシート（PFI ミル回転指数 3000，CSF 170 ml）を置き，それを急速に凍結した後， $10^{-3} \sim 10^{-4}$  mm Hg ( $10^{-1} \sim 10^{-2}$  Pa) の真空中で約 10 時間昇華乾燥した。

#### 3.2 コンソリデーション各過程におけるウェブ構造の観察

ドレネージ・クーチ・湿圧直後の各凍結乾燥ウェブおよび風乾シートの断面を SEM で観察して，コンソリデーションの進行に伴うウェブ構造およびウェブ空隙構造の変化の概要を検討した。

繊維懸濁液からすき網上に湿潤ウェブを形成する際，ウェブにかかる力は脱水流による圧縮力だけである<sup>93)</sup>。このため，ドレネージ直後のウェブは，図 3-1 にみられるように，かさ高く，相互によく連絡した大きな空隙をその中に保持する。ウェブを構成する繊維はこ

の過程ですでに紙面にほぼ平行に配列しており（図 3-1 A），手すきシートの調製においては沱過機構によるドレネージ<sup>99)</sup>が支配的であることを示唆する。なお，繊維は叩解されているため，その表面から繊維壁の一部が薄膜状またはフィブリル状にはがれ，これらが繊維間を縦横に橋渡ししている様相が観察された（図 3-1 B）。

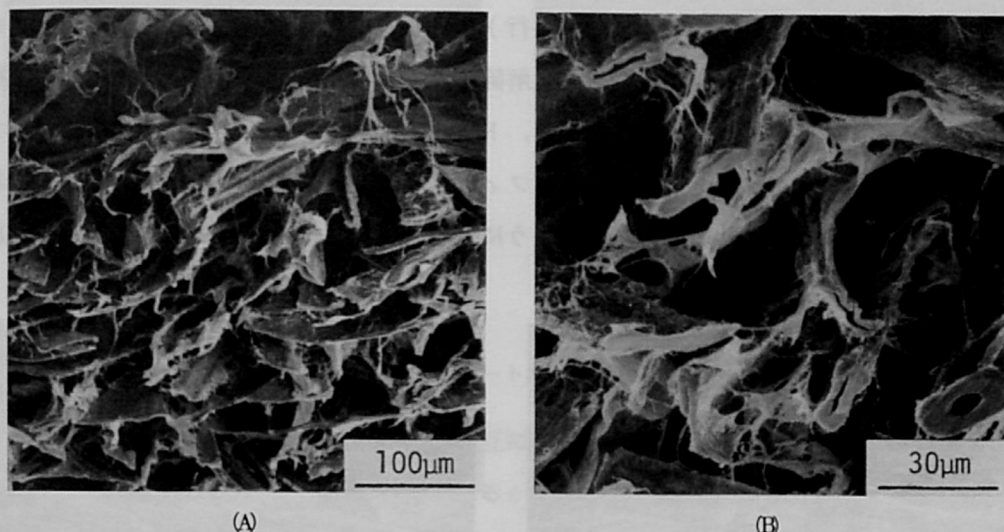


図 3-1 ドレネージ直後の凍結乾燥ウェブ断面の SEM 写真  
（湿潤時の繊維含有率 8 %）

次いで，湿潤ウェブをすき網からはがすべくクーチをかける。図 3-2 に見られるようにこのクーチがけにより繊維間隙が減少し，かつ繊維の紙面に対する平行性が増大してウェブはやや緊密になる。なお，繊維壁からはがれた薄膜状物およびフィブリルが繊維の間に存在する様相（図 3-2 B）は，ドレネージ直後の様相（図 3-1 B）に類似する。

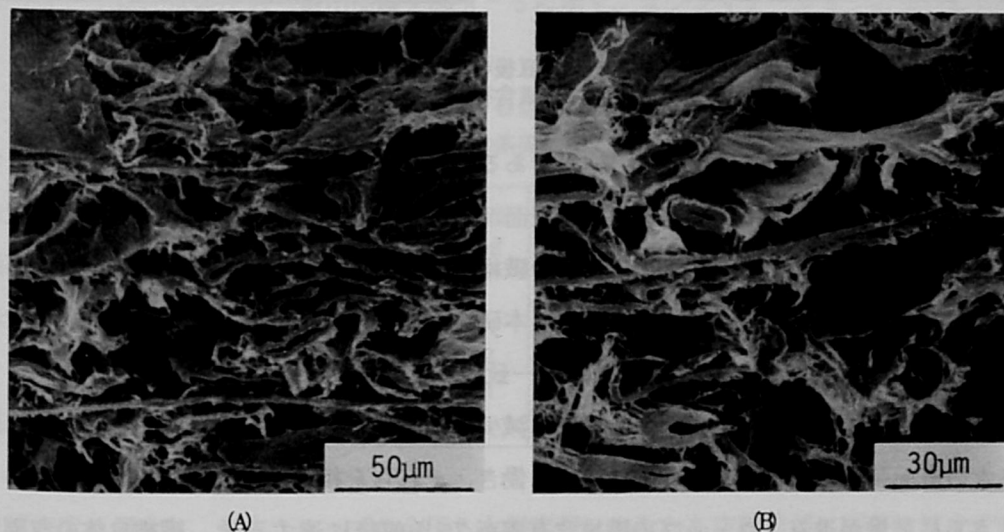


図 3-2 クーチ直後の凍結乾燥ウェブ断面の SEM 写真  
（湿潤時の繊維含有率 11 %）

乾燥前に湿潤ウェッブからできるだけ多くの水を取り除くため、機械的脱水、すなわち湿圧を加える。湿圧がウェッブ構造に及ぼす影響は、次節で詳しく述べるように、叩解および湿圧の程度、さらに繊維の種類などによりやや異なるが、ここに示した結果（図3-3）から、湿圧がウェッブ構造に与える主な効果を認めることができる。すなわち、ウェッブの層状構造は顕著になり（繊維断面の長軸方向が紙面に平行）、かつ繊維自体のコラップス<sup>91)</sup>も進むため、ウェッブはかなり緊密になる。ただし、湿圧解除に伴うスプリングバック<sup>136)</sup>により各繊維は分離し、繊維間隙は再び大きくなる。なお、ドレネージ直後およびクーチ直後のウェッブにみられた繊維壁からはがれた薄膜状物およびフィブリルの多くは湿圧により繊維表面に付着するが、その一部は、図3-3Bにみられるように、湿圧後のスプリングバックに際して繊維表面から立ち上がる。

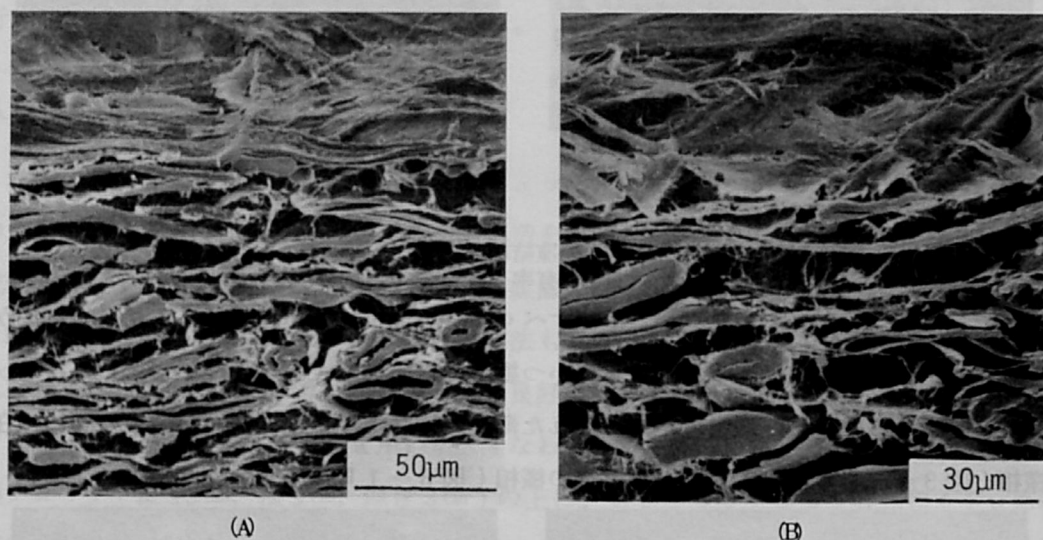


図3-3 湿圧（3.5 kg/cm<sup>2</sup>）直後の凍結乾燥ウェッブ断面のSEM写真（湿潤時の繊維含有率 40%）

以上はウェッブ断面構造についての結果であるが、ウェッブ表面の状態は若干異なる。すなわち、ウェッブの表面では、湿圧後に繊維表面から立ち上がるフィブリルはなく、繊維壁からはがれた薄膜状物およびフィブリルは表面の繊維に密着して、ウェッブの表面はかなり平滑な外観を与える。この表面についての結果は、本研究と同様に凍結乾燥した手すきシートの表面をSEMで観察したPyeら<sup>97)</sup>の結果とほぼ一致する。

乾燥によりウェッブ内の自由水がしだいに減少すると、Campbell効果<sup>14)</sup>、すなわち、残存する水の表面張力が繊維およびフィブリルに働き、それらを相互に接近させることが考えられる。さらに乾燥が進み、ウェッブの繊維含有率が75%前後に達すると、繊維自体の収縮が始まり、ウェッブは更に緊密になることが指摘されている<sup>18)</sup>。以上のような経過を経て乾燥され



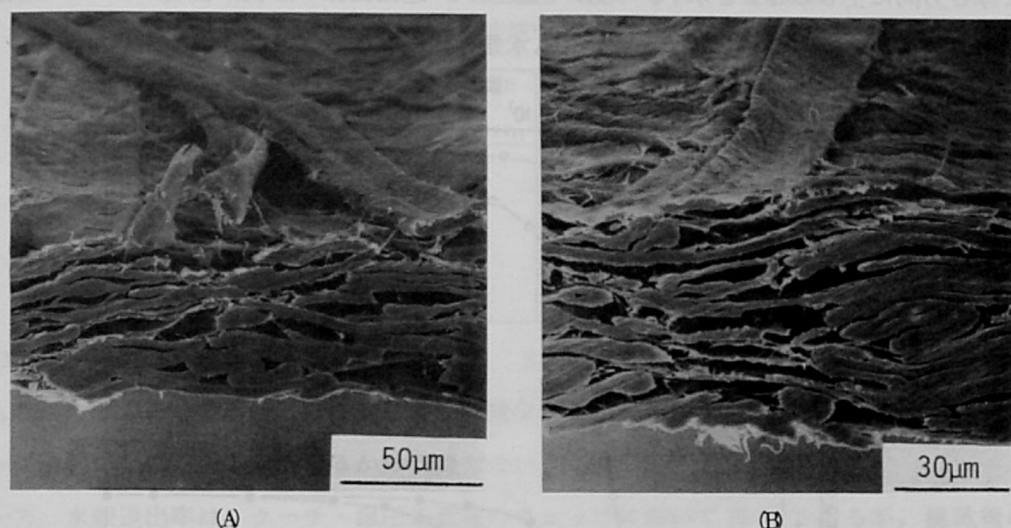


図 3-4 風乾シート断面の SEM 写真

たシートの構造を図 3-4 に示す。繊維は相互に密着し、繊維内腔はほとんど消失して、シートは薄くかつ緊密である。ただし部分的であるが、繊維間にかなり大きな空隙が残存すること、また繊維壁からはがれた薄膜状物およびフィブリルはほとんど繊維壁表面に固着していることなども併せ知ることができる。

### 3.3 ウェブの空隙構造の変化

ドレネージ・クーチ・湿圧直後に凍結乾燥した各ウェブおよび風乾したシートの基礎的性質を表 3-1 に、水銀圧入-退出曲線を図 3-5 に示す。コンソリデーションの進行に伴いウ

表 3-1 コンソリデーション各過程の湿潤ウェブ（凍結乾燥）  
および風乾シートの基礎的性質

	湿潤ウェブの 繊維含有率 wt. %	坪量 g/m <sup>2</sup>	厚さ mm	密度 g/cm <sup>3</sup>	空隙容積 cm <sup>3</sup> /g	裂断長 km	散乱数 cm <sup>2</sup> /g
凍結乾燥ウェブ							
ドレネージ直後	8	61	0.52	0.12	8.0	1.3	600
クーチ直後	11	62	0.25	0.24	3.4	3.0	690
湿圧直後	40	64	0.12	0.53	1.3	3.8	750
風乾シート	95	60	0.06	1.09	0.3	9.5	180

ェブ密度は増大し、他方ウェブの全圧入水銀容積、すなわち空隙容積は顕著に減少する。また厚さも顕著に減少するが、このことはコンソリデーションに伴うウェブの緊密化が主と



して厚さ方向に生じることを示す。一方、水銀圧入-退出曲線の形状は各ウェッジとも類似しており、いずれの過程のウェッジにおいても水銀の退出は圧入より低圧側で生じる。

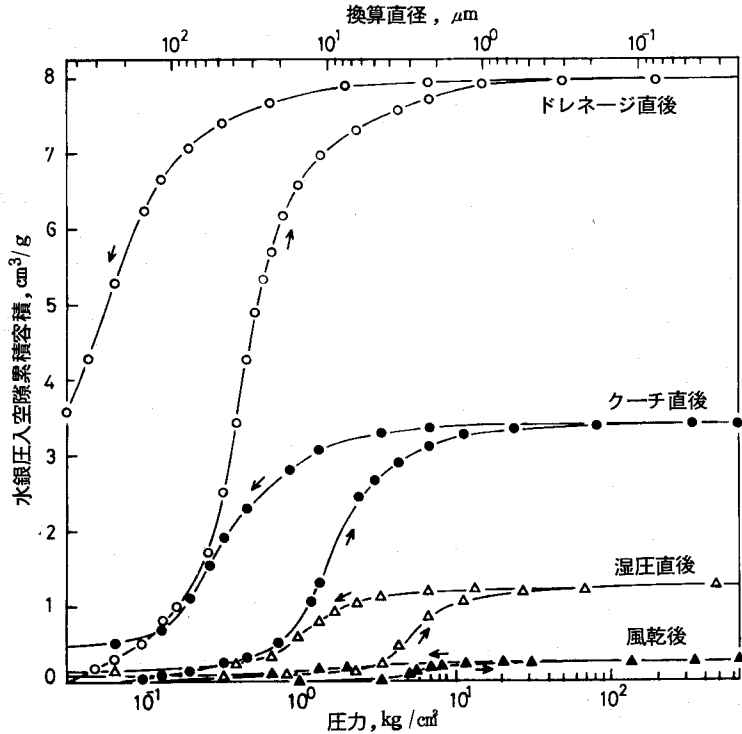


図3-5 コンソリデーション各過程の湿潤ウェッジ（凍結乾燥）および風乾シートの水銀圧入-退出曲線

ウェッジの物理的諸性質に与えるコンソリデーション各過程の寄与を検討するに際し、しばしば比較的マクロなレベルでの挙動と比較的ミクロなレベルでの挙動を区分して検討されてきた<sup>18)</sup>。本研究においても、便宜上圧入圧力  $10 \text{ kg/cm}^2$  ( $980 \text{ kPa}$ , 換算直径  $1.5 \mu\text{m}$ ) を境に、これ以下で圧入される空隙を“比較的マクロな空隙”，この圧力以上で圧入される空隙を“比較的小ミクロな空隙”として検討することにする。

### 3.3.1 “比較的マクロな空隙構造”の変化

“比較的マクロな空隙”はその容積においてウェッジ空隙の大部分を占め、水銀圧入-退出曲線は主に“比較的マクロな空隙構造”を反映している。

これら曲線から各ウェッジの見掛けの breakthrough 圧と見掛けの withdrawal 圧、およびそれらの換算直径、さらに水銀退出率を求め表 3-2 に示した。表から明らかなように、前2者はコンソリデーション過程の順に増大し、特にクーチ、湿圧による変化は著しい。このような傾向は、“比較的マクロなレベル”でのコンソリデーションが主にクーチ・湿圧過程の機械的

表 3-2 コンソリデーション各過程の湿潤ウェッブ（凍結乾燥）  
および風乾シートの空隙構造の水銀圧入法による結果

	見掛けの breakthrough 圧（換算直径） kg/cm <sup>2</sup> (μm)	見掛けの withdrawal 圧（換算直径） kg/cm <sup>2</sup> (μm)	空隙率 %	水 銀 退出率 %
凍結乾燥ウェッブ				
ドレネージ直後	0.40 (37)	0.05 (280)	93	—
ク ー チ 直 後	1.40 (11)	0.21 (71)	84	85
湿 圧 直 後	4.20 (4)	0.91 (16)	66	85
風乾シート	5.30 (3)	1.40 (11)	30	67

な力により進行することを示している。なお、SEM 写真（図 3-1～4）が示す空隙の大きさもこれら圧力の換算直径とほぼ同じように減少する傾向を示すが、換算直径が具体的に各ウェッブ断面のどの部分に対応するかは明確でない。

一方、水銀退出率は、クーチ・湿圧各直後のウェッブにおいて 85 % であるが、風乾後のシートでは 67 % にまで減少する。水銀退出率の減少は空隙の相互連絡性の低下を示すが、この間のウェッブの裂断長（表 3-1 参照）の増加および SEM 観察結果と併せ考察すると、ここでの減少は繊維と繊維あるいは繊維とフィブリルの密着、繊維間結合の生成などに基因すると思われる。

### 3.3.2 “比較的微小な空隙構造” の変化

マイクロな空隙構造の変化を比較検討する場合、Stone-Scallan プロット（1.4 項参照）が有効である。図 3-6 は図 3-5 に示した各圧入曲線を同プロットで再表示した結果を示す。

“比較的微小な空隙” の容積は、クーチおよび湿圧により若干増大し、乾燥により顕著に減少する。すなわち、ドレネージ直後で  $(0.78 - 0.64 = ) 0.14 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、クーチ直後で  $(0.83 - 0.64 = ) 0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、湿圧直後で  $(0.86 - 0.64 = ) 0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、乾燥後で  $(0.70 - 0.64 = ) 0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$  であった。このような傾向は、“比較的微小なレベル” でのコンソリデーションが、乾燥過程で作用する水の表面張力（Campbell 効果<sup>14)</sup>）により進行することを示していると考えられる。なお、図から明らかなように、“比較的微小な空隙” の範囲をさらに小さい空隙に限定しても、コンソリデーションに伴うその容積変化はほぼ同様の傾向を示す。

この“比較的微小な空隙” には繊維壁内部の空隙、繊維内腔、壁孔および繊維間結合点周辺の空隙などが含まれる。これらを区別して論じることが困難であるが、次のように考えると更に若干の検討が可能になる。すなわち、Stone ら<sup>118)</sup> は、湿潤状態での木材パルプ繊維壁の空隙構造を溶媒置換・窒素吸着法で検討し、その含水率が 100 % 以上（繊維含有率 50 % 以下）であれば、壁内の空隙容積が一定であることを見いだした。ドレネージ直後、クーチ直後およ

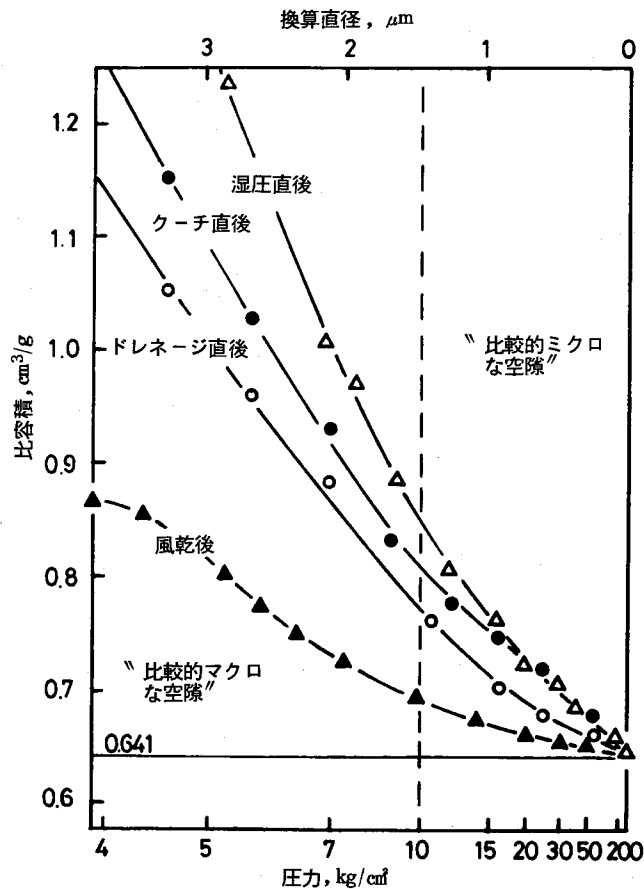


図3-6 コンソリデーション各過程の湿潤ウェット（凍結乾燥）および風乾シートのStone-Scallanプロット

び湿圧直後のウェットの繊維含有率はそれぞれ8, 11, および40%であり、これらの過程の間では繊維壁内の空隙容積はほとんど変わらないと考えられる。また、クーチおよび湿圧に伴う繊維壁のコラップスのため、繊維内腔の容積は減少する傾向にあり、さらに壁孔の容積も増大することはないと考えられる。これらのことから、クーチおよび湿圧に伴う“比較的微小な空隙”容積の増大は、主に繊維-フィブリル接点および繊維間結合点周辺の空隙容積の増大に起因すると推定できる。なお、SEM観察の結果（図3-1～4参照）もこの推定を支持すると思われる。

“比較的微小な空隙”の容積が、クーチおよび湿圧によって増大し、乾燥によって顕著に減少することは種々の点から興味深い。例えば、表3-1に示したように、光学的性質の一つである散乱係数（測定波長565nm）がコンソリデーションの進行に伴い、“比較的微小な空隙”の容積とほぼ同様の変化を示すことはその一例である。

散乱係数は紙の光学的比表面積と考えられ、他の方法で測定される比表面積と散乱係数の間にはかなり明確な直線関係があると考えられてきた<sup>39), 121)</sup>。しかし Renne<sup>104)</sup>は、断面形状の異なるモデル繊維を用いて一連のシートを作り、その幾何学的に算出した比表面積と散乱係数の関係を検討して、これらの間に一義的な関係は存在しないことを見いだした。この結果に関し、彼はシートの空隙構造の相違がその原因の一つであると指摘している。一方、クレークコート層についての結果であるが、Lepoutre<sup>63)</sup>は、その散乱係数の減少が空隙容積の減少に対応することを指摘している。また最近、ClimpsonとTaylor<sup>19)</sup>は、コート層における空隙構造の孔径分布を画像解析法で求め、それと散乱係数との関係を検討して以下のような興味ある知見を得た。すなわち、長円球の短軸を空隙直径の測度とし、コート層断面の顕微鏡写真を定量的に解析してその孔径分布を求め、波長 457 nm (0.457  $\mu\text{m}$ ) の光の散乱に最も関与する空隙の直径は 0.5 ~ 0.7  $\mu\text{m}$ であることを示している。これらの結果を併せ考察すると、コンソリデーションに伴う散乱係数の変化と、“比較的ミクロな空隙”の容積変化との関係は、クレークコート層における散乱係数と空隙容積との関係<sup>63), 64)</sup>に近いことが予想されるが、なお検討を必要とする。

### 3.4 要 約

コンソリデーションの各過程における湿潤ウェットを凍結乾燥し、その空隙構造を検討して次のような結論を得た。

繊維間の隘路および繊維間の広い空隙の大きさ、換言すれば“比較的マクロな空隙”の大きさは、クーチ・湿圧過程で顕著に減少し、これらの大きさの減少は、さらに紙層内の空隙容積の減少に反映する。

一方、圧入圧力 10 kg/cm<sup>2</sup> (980 kPa、換算直径 1.5  $\mu\text{m}$ ) 以上で水銀が圧入しうる“比較的ミクロな空隙”の容積は、クーチ・湿圧過程で増大するが、乾燥過程で顕著に減少する。このような“比較的ミクロな空隙”の容積変化は、主に繊維間結合点および繊維-フィブリル接点周辺の空隙容積の変化に基因すると考えられ、繊維内腔や繊維壁孔の影響は少ないと推定される。

これらの結果は、“比較的マクロなレベル”でのコンソリデーションが主にクーチ・湿圧過程の機械的な力により生じ、“比較的ミクロなレベル”でのそれは、乾燥過程において作用する水の表面張力により生じることを示している。

## 第 4 節 叩解および抄紙条件が空隙構造に与える影響

本節では、紙料調製で最も重要な叩解，および坪量・湿圧・乾燥などの抄紙条件が紙の空隙構造に及ぼす影響を検討する。

### 4.1 坪量の影響

紙は繊維の二次元的ランダムネットワークが重畳したような構造をもち、坪量が大きくなると重畳の度合を増して紙層は厚くなる。この間、紙の空隙は二次元的なものから三次元的なものになり、厚さ方向に空隙構造が発達してしだいに一定した空隙構造を示すようになると考えられる。本項の研究はこのような点を確認しようとしたもので、坪量の異なる一連のシートを

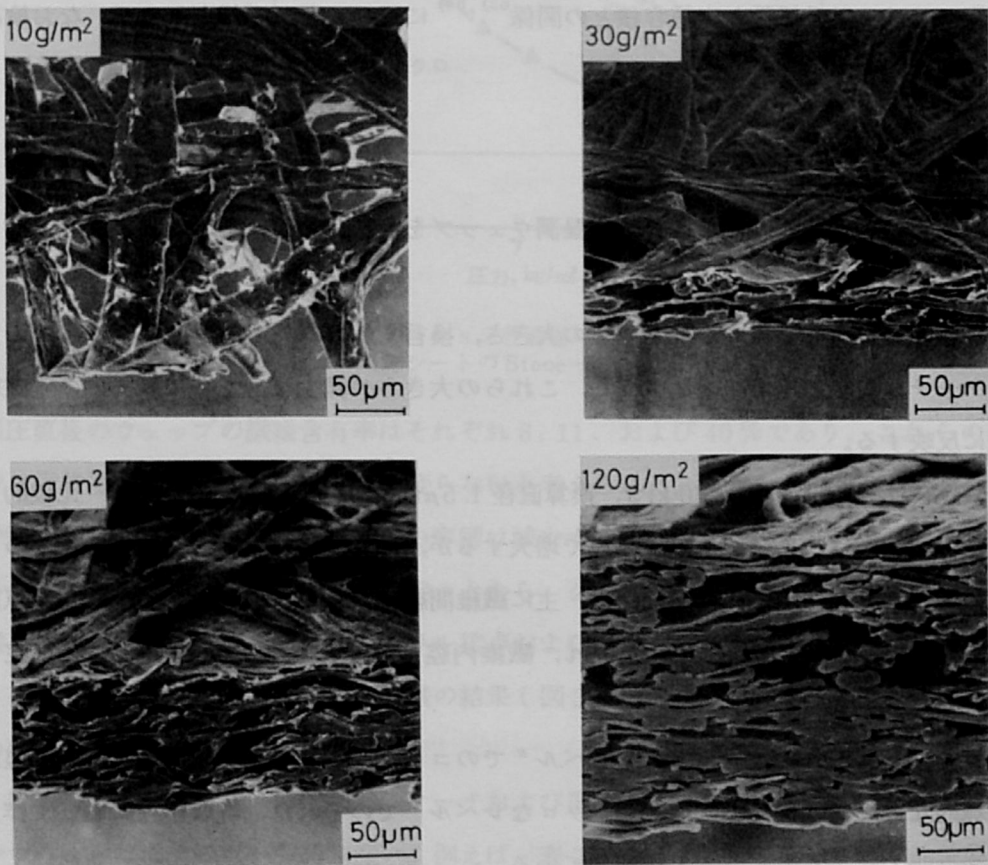


図 4-1 坪量の異なるシートの断面 SEM 写真  
(叩解度，PFI ミル回転指数 500)

供試し、その空隙構造を SEM で観察するとともに水銀圧入法による検討を加えた。

図 4-1 は、軽度に叩解したパルプから調製した坪量 10, 30, 60, および 120 g/m<sup>2</sup> の手すきシート断面の SEM 写真である。坪量 10 g/m<sup>2</sup> のシートは繊維が数層重畳して形成されており、その X-Y 平面上の繊維の空隙、いわゆるポリゴンの多くはシートを貫通し、坪量 120 g/m<sup>2</sup> のシートにみられるような三次元的な内部空隙構造を欠く。坪量 30 g/m<sup>2</sup> のシートでは貫通するポリゴンは認められないが三次元に複雑な空隙構造を持つとはいい難い。坪量が 60 g/m<sup>2</sup> になると、坪量 120 g/m<sup>2</sup> のシートにみられるような三次元に複雑な空隙構造が発達し、しだいに一定の空隙構造が完成されていくように推定される。

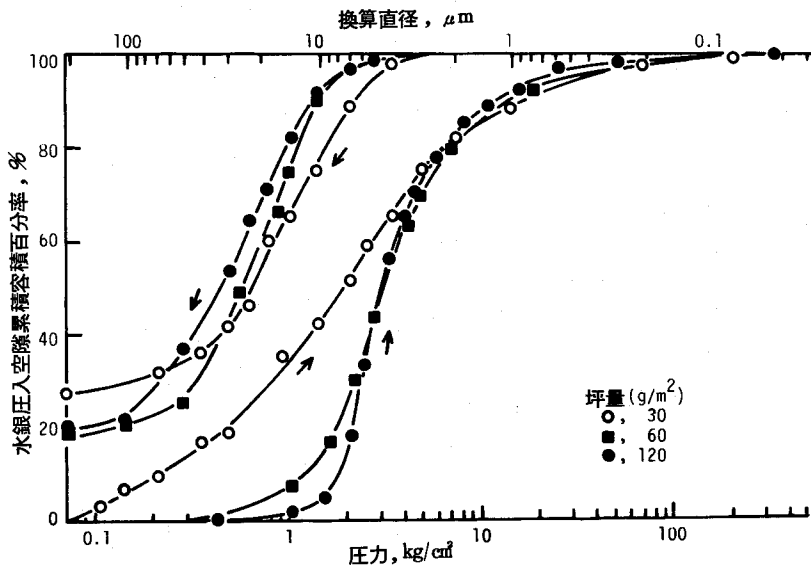


図 4-2 水銀圧入-退出曲線に及ぼす坪量の影響

以上で述べた坪量の異なる一連の手すきシートの水銀圧入-退出百分率曲線を図 4-2 に示す。坪量 60 g/m<sup>2</sup> と 120 g/m<sup>2</sup> のシートの間では、圧入圧力約 2 kg/cm<sup>2</sup> (約 195 kPa) 以下の領域を除き、圧入-退出曲線はほとんど相違せず、それらの空隙構造はほぼ同一と考えられる。一方、坪量 30 g/m<sup>2</sup> のシートの圧入-退出曲線は坪量 60 g/m<sup>2</sup> および 120 g/m<sup>2</sup> のシートのそれとかなり相違する。すなわち、後者では圧力 2 ~ 4 kg/cm<sup>2</sup> (195 ~ 390 kPa) の間に水銀の急激な圧入がみられるが、前者では水銀の急激な圧入はなく、低圧力領域から徐々に圧入する。ただし、圧力約 7 kg/cm<sup>2</sup> (約 685 kPa, 換算直径約 2 μm) 以上における圧入曲線は合一するが、この圧力領域はシートに坪量に関係なく存在する空隙、すなわち繊維内腔、繊維間結合点周辺の空隙などへの圧入圧力領域である。一方退出曲線は、坪量が小さくてもその全体的な形状に大差はないが、減圧に際して退出する水銀の容積は若干減少する。以上のような低坪量シートにみら

れる水銀圧入－退出挙動の変化は、低坪量シートにおいては三次元に相互連絡した空隙構造が未完成であることに基因すると考えられる。

なお、以上の検討から、本研究では原則として坪量 60 g/m<sup>2</sup> 以上の紙について空隙構造の研究を行うことにする。

## 4.2 叩解および湿圧の影響

本項では、空隙構造に及ぼす叩解と湿圧の影響を詳しく検討する目的で、叩解程度の異なる一連のパルプ（PFI ミル回転指数 0 ～ 6000）を手すきし、種々の湿圧（0 ～ 7 kg/cm<sup>2</sup>）を加えた後、凍結乾燥（凍結乾燥ウェッブ）あるいは風乾（風乾シート）して以下の研究を行った。なお、両乾燥試料を比較に供したのは、水存在下の乾燥中に生じる水の表面張力に及ぼす叩解、湿圧の影響をも明らかにしようとする意図による。表 4－1 には、これらウェッブおよびシートの調製条件、パルプの汙水度とともに水銀退出率および裂断長をあらかじめ表示した。

表 4－1 水銀退出率と裂断長に及ぼす湿圧と叩解の影響

PFI ミル 回転指数	C. S. F. ml	湿 圧 kg/cm <sup>2</sup>	水 銀 退 出 率		裂 断 長 km
			凍結乾燥 ウェッブ %	風 乾 シ ー ト %	
0	645	0	89	93	1.1
		0.5	83	92	1.8
		3.5	89	92	1.9
		7	74	82	2.5
1000	440	0	91	79	6.5
		0.5	91	77	7.4
		3.5	82	70	7.5
		7	78	53	8.3
3000	150	0	85	64	9.3
		0.5	92	57	10.0
		3.5	85	67	9.5
		7	83	49	10.5
6000	55	0	83	37	10.7
		0.5	66	38	11.2
		3.5	77	47	10.7
		7	66	24	11.0

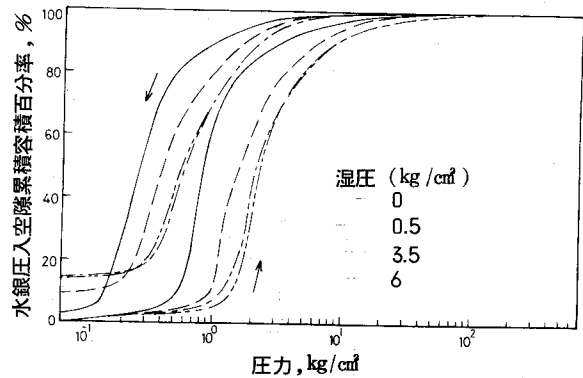
まず風乾シートの水銀圧入－退出曲線に及ぼす湿圧と叩解の影響を示し、空隙構造に及ぼすこれらの影響を概観する。図 4－3 A は未叩解パルプから調製した湿圧の異なる一連のシートの水銀圧入－退出曲線であり、図 4－3 B は叩解度の異なるパルプからの一連のシートのそれである。湿圧および叩解度が大きくなるに伴い、圧入および退出曲線はかなり規則的に高圧力

側にシフトし、また水銀退出率が減少することが知られる。以下ではこれらの点を中心にして、叩解および湿圧の影響を詳しく検討する。

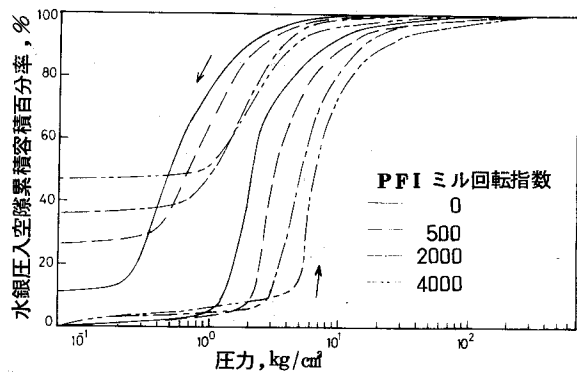
#### 4.2.1 空隙率に及ぼす影響

凍結乾燥ウェッブおよび風乾シートの空隙率と叩解、湿圧の関係を図4-4に示す。まず凍結乾燥ウェッブについて検討しよう。湿圧の増加に伴い空隙率は約85%から約60%まで徐々に減少し、特に湿圧の小さい領域での減少傾向が大きい。なお、いずれの湿圧レベルにおいても、一般に叩解度の大きい程空隙率はやや大きい、その差はわずかである。

一方風乾シートでは、湿圧の増加に伴う空隙率の減少傾向は凍結乾燥ウェッブのときとほぼ同様であるが、叩解度の増加に伴う空隙率の低下は著しい。このように風乾中の空隙率の減少に叩解が大きく関与することは、叩解が繊維に与える作用から推察できる。すなわち叩解度が大きいほど、繊維壁から外部フィブリルおよび微細繊維が多く生成され<sup>46)</sup>、したがって風乾中に生じる水の表面張力の寄与が大きくなる<sup>18)</sup>。また、叩解により内部フィブリル化した繊維は柔軟であるから、表面張力は繊維に有効に働き、これらの総合的な結果としてウェッブは乾燥中に緊密になると推定される。



(A) 湿圧の影響 (未叩解)



(B) 叩解度の影響 (湿圧 3.5 kg/cm²)

図4-3 水銀圧入-退出曲線に及ぼす湿圧および叩解度の影響

#### 4.2.2 マクロな空隙構造(見掛けの breakthrough 圧, 見掛けの withdrawal 圧)に及ぼす影響

凍結乾燥ウェッブおよび風乾シートの見掛けの breakthrough 圧(その換算直径)と叩解および湿圧の関係を図4-5に、さらに見掛けの withdrawal 圧(その換算直径)とそれらの関係を図4-6に示した。ただし図の縦軸は、それぞれ換算直径を等間隔に目盛った。



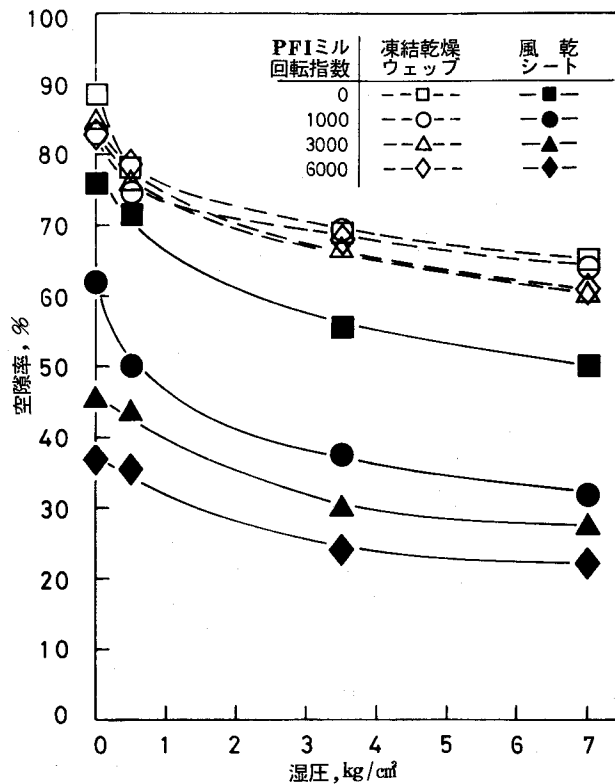


図 4-4 凍結乾燥ウェッブおよび風乾シートの空隙率に及ぼす湿圧と叩解の影響

まず凍結乾燥ウェッブについては、湿圧の増加に伴い見掛けの breakthrough 圧の換算直径および見掛けの withdrawal 圧の換算直径は顕著に減少する。すなわち、湿圧がゼロから  $7 \text{ kg/cm}^2$  ( $685 \text{ kPa}$ ) まで増大すると、見掛けの breakthrough 圧の換算直径は約  $1/2 \sim 1/4$ 、見掛けの withdrawal 圧の換算直径は約  $1/3 \sim 1/6$  にまで減少するが、この減少傾向は湿圧の小さい領域で著しい。また叩解度を変えても、湿圧を変えたときと類似の関係が得られた。すなわち、湿圧  $0, 0.5, 3.5, 7 \text{ kg/cm}^2$  ( $0, 50, 345, 685 \text{ kPa}$ ) のいずれの湿圧レベルにおいても、叩解度の大きい程見掛けの breakthrough 圧・見掛けの withdrawal 圧の換算直径は減少し、特に軽度の叩解で顕著に減少する。

一方、風乾シートの見掛けの breakthrough 圧・見掛けの withdrawal 圧の換算直径に及ぼす湿圧と叩解の影響は、凍結乾燥ウェッブでのそれらの影響に類似する。なお、風乾中でのこれら換算直径の減少はあまり大きくないが、湿圧を加えずに風乾したシートではかなり減少し、特によく叩解したパルプからのシートの場合、湿圧を加えて後風乾したシートのそれらとほぼ

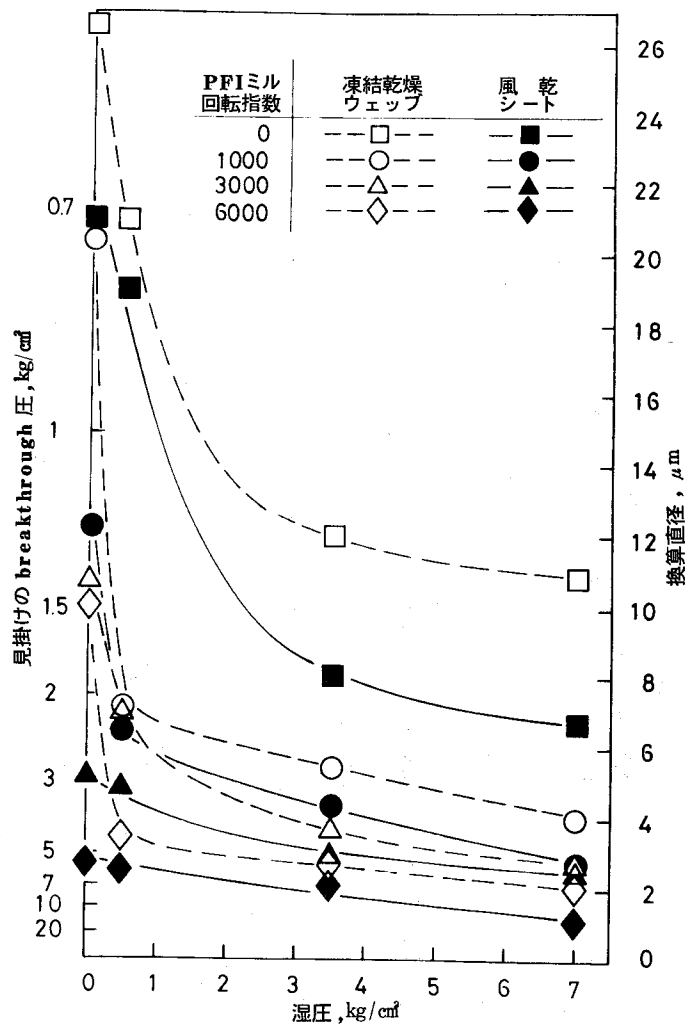


図4-5 凍結乾燥ウェットおよび風乾シートの見掛けの breakthrough 圧 (同換算直径) に及ぼす湿圧と叩解の影響

同程度にまで減少する。このような換算直径の減少には、おそらく、風乾中に繊維間に作用する水の表面張力が大きく寄与すると考えられる。試みに、湿圧を加えずに乾燥したシートと同程度の見掛けの breakthrough 圧・見掛けの withdrawal 圧の換算直径を示す凍結乾燥ウェットでの湿圧の値を図4-5、4-6から読み取ると、未叩解パルプからのシートで約  $0.5 \text{ kg/cm}^2$  (約  $50 \text{ kPa}$ )、PFIミル回転指数6000まで叩解したパルプからのシートで約  $3.5 \text{ kg/cm}^2$  (約  $350 \text{ kPa}$ ) であり、この値は叩解度とともに増大する。すなわち多少とも任意的であるが、これら湿圧値に相当する圧力が風乾中に作用する水の表面張力により得られると考えられる。

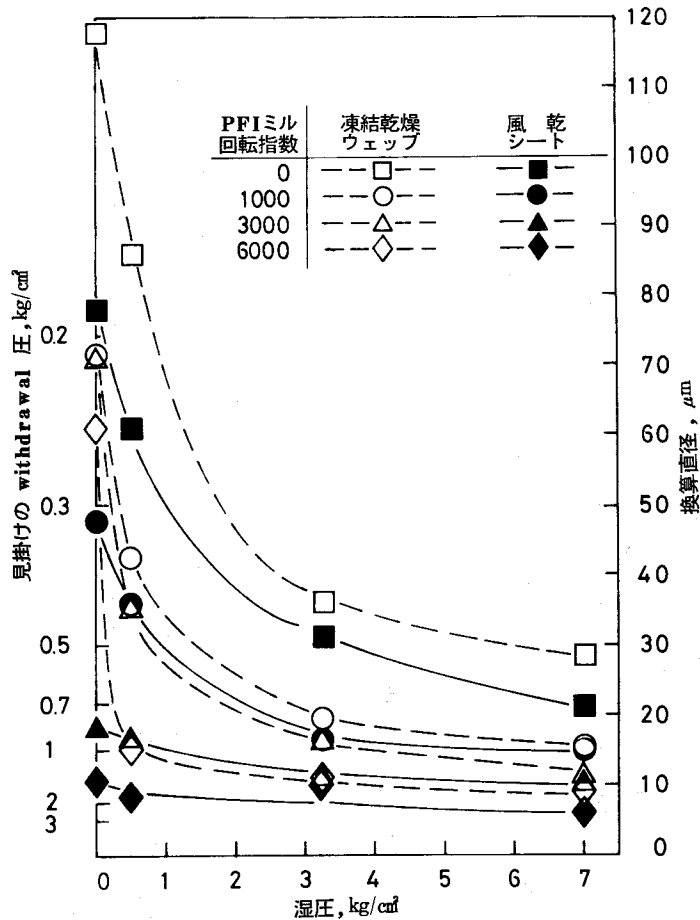


図 4-6 凍結乾燥ウェーブおよび風乾シート  
の見掛けの withdrawal 圧 (同換算直径)  
に及ぼす湿圧と叩解の影響

#### 4.2.3 ミクロな空隙構造に及ぼす影響

叩解度の異なる一連のパルプから湿圧  $3.5 \text{ kg/cm}^2$  ( $345 \text{ kPa}$ ) で調製した凍結乾燥ウェーブおよび風乾シートの Stone-Scallan プロットを図 4-7 に、ついで PFI ミル回転指数 1000 まで叩解したパルプから調製した湿圧の異なる一連の凍結乾燥ウェーブおよび風乾シートの Stone-Scallan プロットを図 4-8 に示した。なお、これらではミクロな空隙を検討対象としているため、圧入圧力約  $7 \text{ kg/cm}^2$  (約  $685 \text{ kPa}$ ) 以上のプロットに限定した。さて凍結乾燥ウェーブにおいては、叩解度および湿圧が大きくなるに伴いプロットは高比容積側に向い、“比較的ミクロな空隙 (圧入圧力  $10 \text{ kg/cm}^2$  以上)” の容積は増大する。ただし、壁孔を経て水銀が圧入される繊維内腔および壁孔の容積が叩解により増大するとは考え難い。したがって、叩解による“比較的ミクロな空隙容積”の増大は、主として繊維間結合点周辺、繊維-フィブリル接点

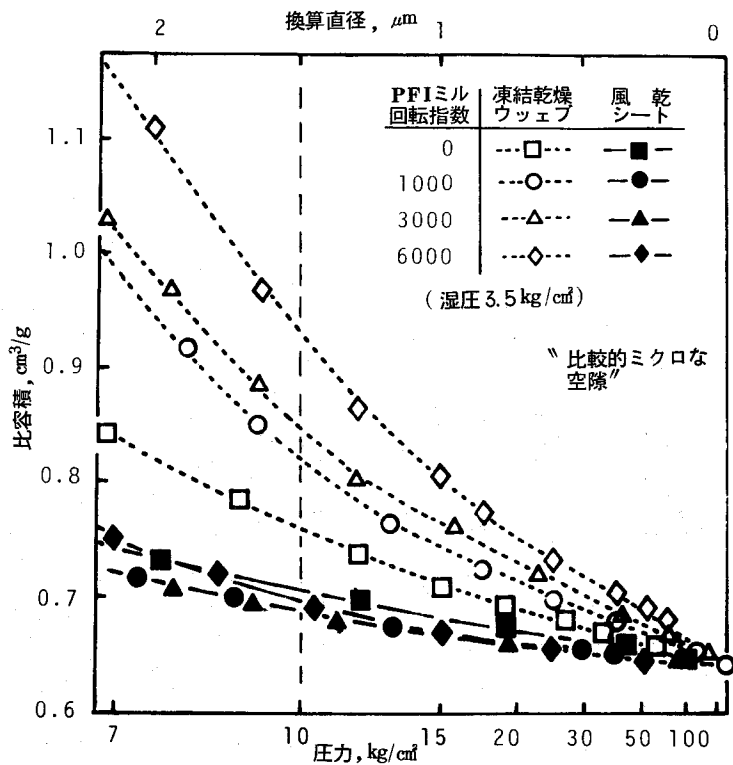


図4-7 凍結乾燥ウェブおよび風乾シートのマイクロな空隙構造に及ぼす叩解の影響 (Stone-Scallanプロット)

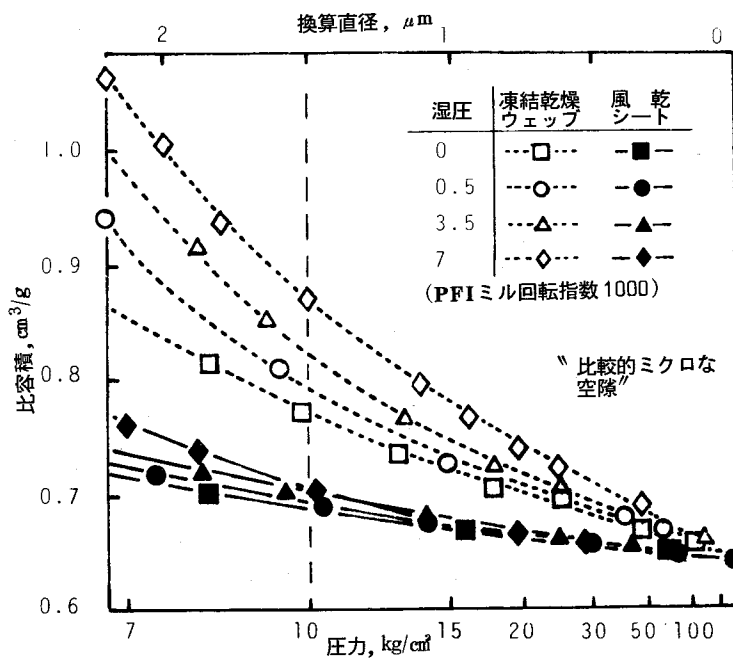


図4-8 凍結乾燥ウェブおよび風乾シートのマイクロな空隙構造に及ぼす湿圧の影響 (Stone-Scallanプロット)

周辺の空隙容積の増大に基づくと推定されるが、その実態は図4-9のSEM写真にみられるとおりである。すなわち、繊維壁からはがれたフィブリル、および繊維-フィブリル接点周辺の空隙が凍結乾燥によりほぼ保持され、かなりミクロな空隙を形成しており、こうした空隙が“比較的ミクロな空隙容積”の増大に寄与していると推定される。

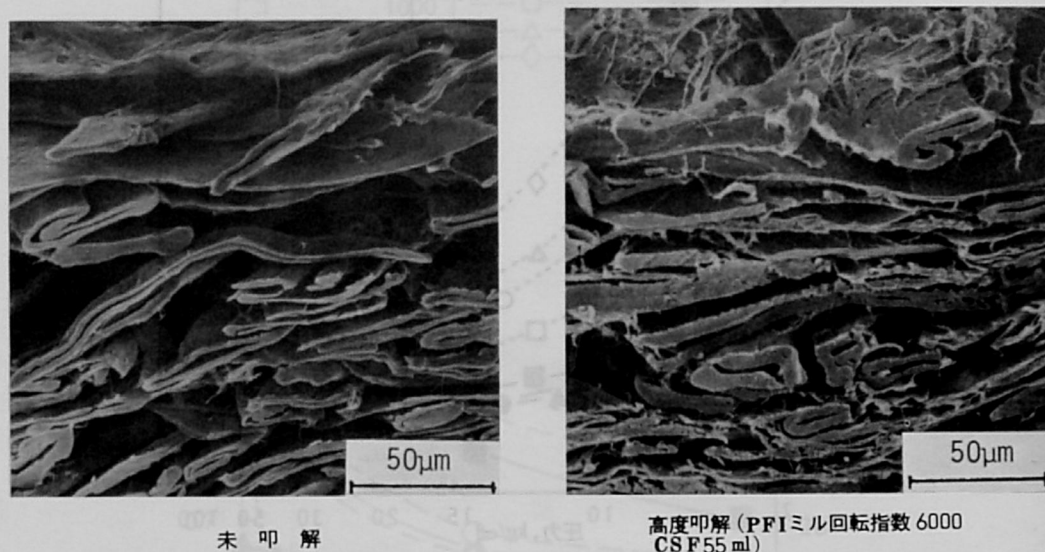


図4-9 未叩解および高度に叩解したパルプから調製した凍結乾燥ウェブの比較(湿圧 3.5 kg/cm<sup>2</sup>)

一方風乾シートでは、凍結乾燥ウェブにみられたような叩解度および湿圧によるミクロな空隙の差はほとんどみられない。すなわち、前節で述べたように、ミクロな空隙容積は風乾中に作用する水の表面張力により顕著に減少するが、その減少程度は叩解度および湿圧の大きいほど著しく、凍結乾燥ウェブにみられたような叩解および湿圧による影響は風乾中にほとんど消失すると考えられる。

#### 4.2.4 水銀退出率に及ぼす影響

凍結乾燥ウェブおよび風乾シートの水銀退出率は表4-1に示した。

凍結乾燥ウェブの水銀退出率は叩解度および湿圧の大きい程小さいが、それらの間の差異は小さく、いずれのウェブとも約70～90%の範囲内である。

一方、風乾シートの水銀退出率は叩解度の増加により顕著に減少するが、湿圧の増加に伴う変化はわずかで、やや減少する傾向が認められる。なお、風乾シートの裂断長是水銀退出率の減少に伴い増加する傾向を示すが、このことは裂断長の増大および水銀退出率の減少がほぼ同じ原因によることを示唆する。すなわち、風乾中に作用する水の表面張力は叩解により柔軟に

なった繊維，および叩解により生じた外部フィブリルを相互に結合させるが，湿圧に伴う繊維の再配置<sup>7), 107)</sup>はこれらの結合の発達を促進させるであろう。その結果，叩解および湿圧により繊維間結合がよく発達してシートの裂断長が増大する一方，繊維間の隘路の一部が閉鎖され空隙の相互連絡性が減少すると推定される。

#### 4.3 要 約

叩解度，坪量および湿圧の異なる一連の手すきシートを供試し，これらが紙の空隙構造に及ぼす影響を検討した。なお，乾燥中に生じる水の表面張力に及ぼす叩解・湿圧の影響をも併せ検討するため，湿圧直後の凍結乾燥ウェッブと風乾シートを比較検討した。

坪量の小さい（約  $30 \text{ g/m}^2$  以下）紙では繊維の重畳が十分でなく，紙中の空隙は三次元的に相互連絡した空隙とはみなし難い。すなわち，水銀圧入曲線は明確な breakthrough 現象を示さず，また水銀退出率もやや減少する。一方坪量が増大（約  $60 \text{ g/m}^2$  以上）すると，得られる水銀圧入-退出曲線は合一するようになるが，このことは一定の空隙構造が紙中にほぼ完成されたことを示唆する。したがって，紙の空隙構造を検討するには少くとも坪量  $60 \text{ g/m}^2$  以上の紙を用いる必要のあることが知られた。

空隙率は一般に湿圧および叩解度の大きいほど小さくなるが，凍結乾燥ウェッブでは叩解度の影響はあまりみられない。一方，風乾シートでは叩解度の増加に伴い空隙率は減少するが，このことは風乾中に繊維間に作用する水の表面張力が叩解度とともに増大することを示す。

マクロな空隙構造に与える叩解および湿圧の影響は凍結乾燥ウェッブに顕著に現れる。すなわち，見掛けの breakthrough 圧および見掛けの withdrawal 圧の換算直径は湿圧の増加により減少し，特に叩解パルプからのウェッブにおいては湿圧の小さい領域でこの傾向が著しい。また叩解度を変えても，湿圧を変えたときと類似の関係が得られ，特に軽度の叩解でこれら換算直径は顕著に減少する。一方，風乾シートにおいても凍結乾燥ウェッブとほぼ同様の傾向が認められる。

ミクロな空隙構造に与える叩解および湿圧の影響は，凍結乾燥ウェッブと風乾シートの間ではかなり様相が異なる。すなわち，凍結乾燥ウェッブの“比較的ミクロな空隙容積”は叩解度および湿圧の大きいほど増大したが，これは叩解および湿圧により増加した繊維間結合点，叩解により繊維壁からはがれたフィブリルおよび繊維-フィブリル接点周辺の空隙が凍結乾燥によりほぼ保持されたことによると考えられる。しかし，叩解および湿圧がミクロな空隙に及ぼすこのような影響は風乾中に作用する水の表面張力によりほぼ消失し，風乾シートの“比較的ミクロな空隙容積”は叩解および湿圧による影響をほとんど示さない。

風乾シートにおける空隙の相互連絡性の程度を示す水銀退出率は，未叩解パルプからのシートでは約 90 %と大きいが，叩解度の増加により顕著に減少し，湿圧の増加によりやや減少傾向を示す。

## 第 5 節 紙の空隙構造と透気性の関係

前節までの研究において、紙の空隙構造の評価、および空隙構造に及ぼす叩解や湿圧などの影響を検討した。しかし、紙の空隙構造の研究はそれだけでは十分でなく、さらに空隙構造に由来する性質、例えば毛管現象、物質移動現象などと空隙構造の関係を明らかにすることが望ましい<sup>28), 144)</sup>。そこで本節では、空隙構造に由来する代表的な性質の一つである透気性を取り上げ、それと空隙構造の関係を検討する。また、粉体充填層での透過性の検討にしばしば用いられる抵抗理論、ここでは Ergun 式の紙への適用についても検討を加える。

### 5.1 透気性の測定法

測定装置の概要を図 5-1 に示す。試料の片面は大気開放し、他方は流量調節コックおよび流量計を介して真空ポンプに連結した。圧力損失 ( $\Delta P$ ) は U 字管水マノメーターにより、体積流量 ( $Q$ , 単位時間当たりの透過流体体積) は流量計 (トリフラット型ロータメーター, 草野製作所製) により測定した。ただし透過流体が気体の場合、圧力損失に伴う気体体積の変化が流量に影響するが、本流量計では一定条件、本研究では 1 気圧,  $20^{\circ}\text{C}$  での体積流量の値を与える。さらに  $Q$  を試料の流体透過面積 ( $A$ ) で割ることにより見掛けの線速度 ( $u_s$ ) を算出した。試料セルには、木村らの装置<sup>57)</sup>を参考にして試作した試料面積  $65.7\text{ cm}^2$  (内径  $9.14\text{ cm}$ ) および  $1.29\text{ cm}^2$  (内径  $1.28\text{ cm}$ ) の 2 種の透明塩化ビニル製セルを用いた。測定は、温度  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , RH  $65 \pm 2\%$  の標準環境下で、各試料につき 6 回以上行った。

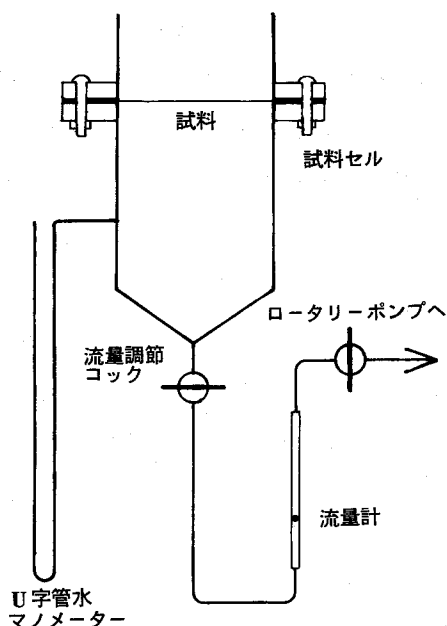


図 5-1 透気性測定装置の概要図

### 5.2 坪量、叩解および湿圧が透気性に与える影響

未叩解パルプから調製した、坪量の異なる一連の手すきシートにおける圧力損失と見掛けの線速度の関係を図 5-2 に示す。見掛けの線速度の低い領域 ( $u_s < 20\text{ cm/sec}$ ) での圧力損失と



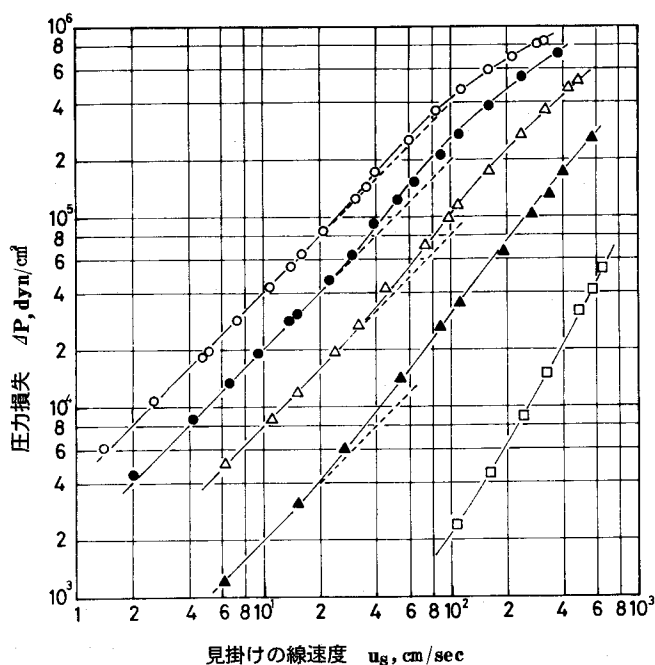


図5-2 手すきシートにおける圧力損失と見掛けの線速度の関係 (未叩解, 湿圧  $0.5 \text{ kg/cm}^2$ , 坪量,  $\square$ :  $10 \text{ g/m}^2$ ,  $\triangle$ :  $30 \text{ g/m}^2$ ,  $\Delta$ :  $60 \text{ g/m}^2$ ,  $\bullet$ :  $120 \text{ g/m}^2$ ,  $\circ$ :  $150 \text{ g/cm}^2$ )

見掛けの線速度はこう配1の直線関係を有し、この領域が層流域であることを示す。一方、見掛けの線速度が大きくなると、そのこう配はしだいに大きくなって直線からずれ、この領域が層流から乱流への遷移領域であることを示している。ただし、坪量  $150 \text{ g/m}^2$  の試料にみられるように、圧力損失が  $4 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$  ( $40 \text{ kPa}$ ) を越えるあたりから、そのこう配は逆に小さくなる傾向を示す。この現象は叩解パルプから調製したシートではいっそう顕著になり、圧力損失はしだいに一定値に近づく(データ割愛)。これは、本研究における差圧測定端の一方が大気圧であるため、圧力損失が大きくなると紙を透過する空気は希薄になり、層流あるいは乱流にスリップ流れが加わる

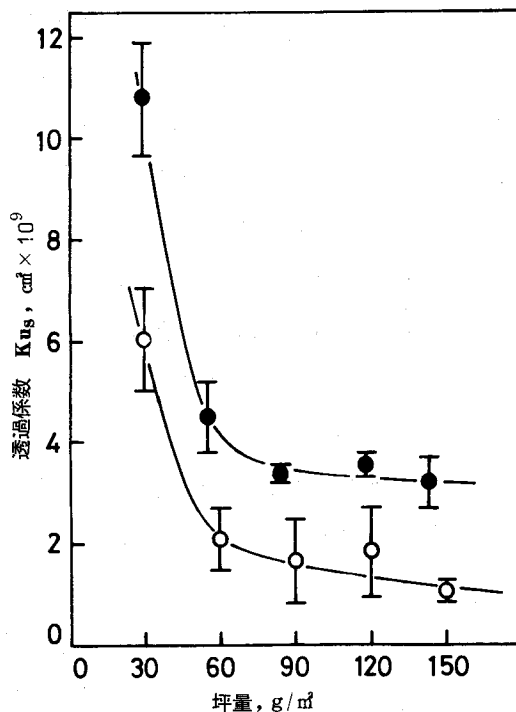


図5-3 手すきシートの透過係数と坪量の関係  $\circ$ : 未叩解未分別パルプ,  $\bullet$ : 未叩解長繊維フラクシオン

ことに基因すると考えられる<sup>15), 21)</sup>。したがって、本研究では見掛け上スリップ流れを無視できると考えられる領域に限定して以下の議論を進める。

層流域の流れについて、次式で定義される透過係数 ( $K_{us}$ ) を求め、坪量との関係を示したのが図5-3である。

$$K_{us} = \frac{u_s L \mu}{\Delta P} = \frac{Q L \mu}{A \Delta P} \quad (5-1)$$

ここで  $\mu$  は流体の粘度、 $L$  は試料の厚さである。図より明らかなように、未叩解パルプから調製したシートでは、坪量  $30 \text{ g/m}^2$  から  $60 \text{ g/m}^2$  の間で透過係数は大きく減少するが、 $60 \text{ g/m}^2$  以上では大きな変化のないことが判明した。

湿圧を変えて調製した一連のシートにおける、透過係数と湿圧の関係は図5-4に示すとおりである。未叩解パルプから調製したシートについては、湿圧約  $1 \text{ kg/cm}^2$  (約  $100 \text{ kPa}$ ) までにおいて透過係数は顕著に減少するが、湿圧が  $1 \text{ kg/cm}^2$  から  $6 \text{ kg/cm}^2$  ( $590 \text{ kPa}$ ) に増加するに伴い、その減少傾向はしだいに鈍化する。一方、叩解パルプから調製したシートの場合、湿圧なしでもかなり低い透過係数を示し、また湿圧を加えるとその効果は大きく、湿圧  $6 \text{ kg/cm}^2$  では  $10^{-11} \text{ cm}^2$  以下の値を示す。ただし、湿圧の増加によりその減少傾向が鈍化するのは未叩解パルプからのシートと同様である。なお、未叩解パルプから調製したシートでは繊維長の影響が顕著に現われ、長繊維か

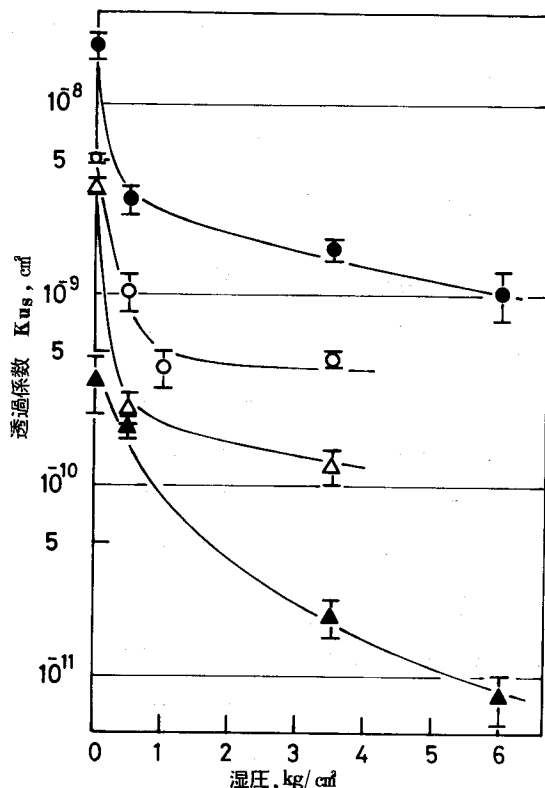


図5-4 手すきシートの透過係数と湿圧の関係  
○: 未叩解未分別パルプ, ●: 未叩解長繊維フラクション, △: 未叩解短繊維フラクション, ▲: 叩解未分別パルプ (PFIミル回転指数 1000)

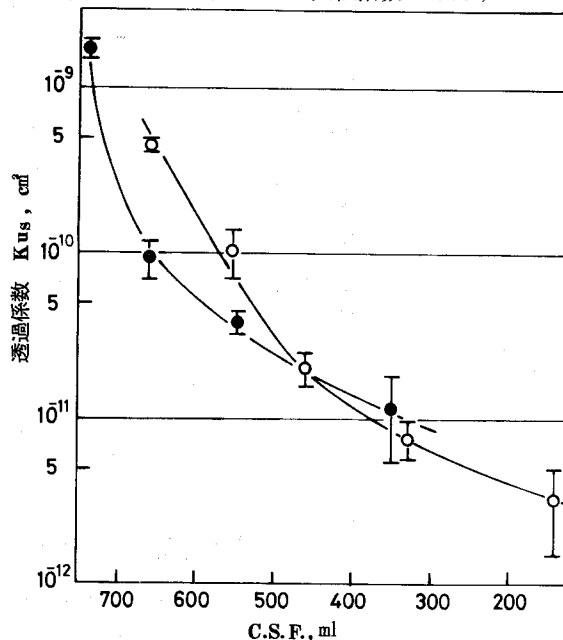


図5-5 手すきシートの透過係数と叩解の関係  
○: 未分別パルプ, ●: 長繊維フラクション

らのシート、未分別繊維からのシート、短繊維からのシートの順に透気性が減少する。

叩解度を変えて調製した一連のシートにおける、透過係数とパルプ沱水度の関係は図5-5に示すとおりである。長繊維からのシート、未分別繊維からのシートのいずれにおいても、沱水度の低下に伴い透過係数は大きく低下するが、特に高沱水度側での変化が顕著である。

### 5.3 透気性と空隙構造の関係

前節までに得られた空隙構造についての知見から、紙の空隙を透過する空気の実際の流路は推測できない。ただし、前述した充填球モデルでは、球と球の間の隘路での流速から充填球構造での圧力損失を理論的に求めることも可能であり、その結果が実測値とかなりの一致をみることも報告されている<sup>61), 102)</sup>。この考えに準拠し、ここでは繊維間の隘路の大きさを示す見掛けの breakthrough 圧を透過係数に対してプロットして図5-6に示した。ただし、緊密な紙とかさ高な紙の間では空隙率、および空隙の相互連絡性の程度などがかなり相違するので、これを修正する目的で、本研究では下記のような修正透過係数を用いた。すなわち、第2節で述

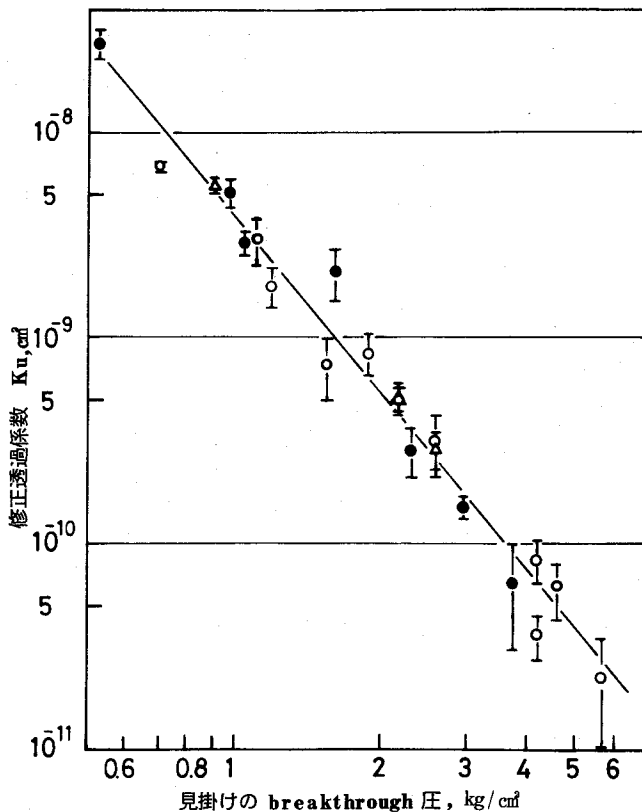


図5-6 手すきシートの修正透過係数と見掛けの breakthrough 圧の関係 ○: 未分別パルプ, ●: 長繊維フラクション, △: 短繊維フラクション

べたような“相互連絡性の良い空隙”が流体透過に有効と考え、見掛けの線速度を空隙率( $\epsilon^*$ )および水銀退出率( $R^*$ )で割ることにより得られるものを修正線速度( $u$ )とし、これらを用いて次式から修正透過係数( $Ku$ )を算出した。

$$Ku = \frac{u_s L \mu}{\epsilon R \Delta P} \quad (5-2)$$

かくして見掛けの breakthrough ( $Pb$ ) と修正透過係数の間に、叩解、湿圧、および分別の影響を受けない一義的な相関関係 (相関係数: 0.985) が成立するのは図にみられるとおりであり、この関係は次式で近似しうる。

$$Ku = 3.98 \cdot 10^{-9} \cdot Pb^{-2.88} \quad (5-3)$$

#### 5.4 抵抗理論の適用

多孔性材料における流体透過に関する知見は、それが受ける抵抗とその空隙構造との関係を追究することによっても深めることができる<sup>7)</sup>。例えば、空隙率は大いだが ( $\epsilon > 0.8$ )、紙と類似した構造をもつ繊維充填層について Wong<sup>146)</sup>、木村ら<sup>57)</sup> は、代表長さに繊維横断面の直径を、代表面積に繊維の投影断面積を用いてレイノルズ数および有効繊維抵抗係数を求め、繊維充填層での流れにおいても、1個の球形粒子についてのレイノルズ数と抵抗係数の関係 (Stokes 則) とほぼ同様の関係が成立することを示した。なお、木村ら<sup>57)</sup> は、繊維充填層の空隙率が 0.9 から 0.8 に減少するに伴い個々の繊維周囲の流れに相互作用が生じ、このため有効繊維抵抗係数がしだいに大きくなることも併せ指摘している。

一方、空隙率の小さい多孔体についての研究の多くは粉粒体充填層での流れを対象としている。ただし、空隙率が小さいために粒子周囲の流れに生じる相互作用が大きく、理論的解析は困難であり、実験的研究に限定される。例えば Ergun<sup>30)</sup> は、粉粒体充填層における流体の摩擦抵抗が層流のそれと乱流のそれとの和であり、空隙率の寄与が層流域で  $(1-\epsilon)^2/\epsilon^3$ 、乱流域では  $(1-\epsilon)/\epsilon^3$  であることを考慮して次式を導いた。

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{k_1 (1-\epsilon)^2 \mu u}{\epsilon^3 D_p^2} + \frac{k_2 (1-\epsilon) \rho u^2}{\epsilon^3 D_p} \quad (5-4)$$

ここで  $D_p$  は粒子直径、 $\rho$  は流体密度、 $k_1$  と  $k_2$  は実験定数である。さらに Ergun は多くの球形類似粒子充填層でのデータから実験定数を求め、上の式を摩擦係数 ( $f_k$ ) とレイノルズ数 ( $Re$ ,  $Re = D_p \rho u / \mu$ ) の関係として次のように整理した。

---

\* 本論文では空隙率および水銀退出率を百分率で示したが、本節では比率 (百分率/100) を用いた。

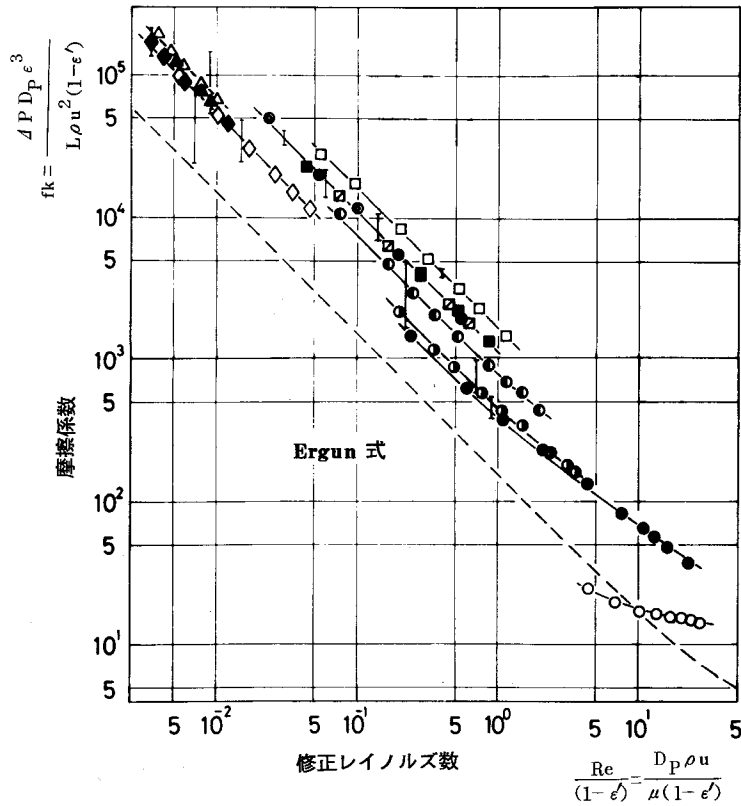


図5-7 手すりシートの摩擦係数と修正レイノルズ数の関係

シンボル	試 料 調 製 条 件		
	叩 解 度 (PFIミル回転指数)	湿 圧 (kg/cm <sup>2</sup> )	坪 量 (g/m <sup>2</sup> )
○	0	0.5	10
●	0	0.5	30
◐	0	0.5	60
◑	0	0.5	120
◎	0	0.5	150
□	0	0	120
■	0	1	170
◩	0	3.5	170
◇	500	3.5	195
◆	1000	3.5	220
△	2000	3.5	220
▲	4000	3.5	220

$$f_k = \frac{\Delta P D_P \epsilon^3}{L \rho u^2 (1 - \epsilon)} = 150 \frac{(1 - \epsilon)}{Re} + 1.75 \quad (5-5)$$

この式(5-5)は層流・乱流の広い領域にわたって多くの実験値と比較的よく一致するため流体透過の式として最も広範に用いられるものの一つである。

ここでは紙の構造として充填球構造を仮定し、紙の透気性への Ergun 式の適用を試みた。すなわち、未分別パルプから調製した一連のシートの見掛けの breakthrough 圧と空隙率との関係が、粒径  $14 \mu\text{m}$  の均一な球から成る充填球構造でのそれらの理論的關係に類似することから(第2節参照)、各シートについて粒径を  $14 \mu\text{m}$  として Ergun の修正レイノルズ数  $(Re/(1-\epsilon))$ 、および摩擦係数を算出し、その 95% 信頼区間とともに図 5-7 に示した。なお、線速度としては上述の修正線速度を、空隙率には  $R$  を掛けた修正空隙率( $\epsilon$ )を用いた。シートの摩擦係数と修正レイノルズ数との関係は Ergun 式と類似した傾向を示し、修正レイノルズ数の小さい領域は層流域に、修正レイノルズ数の大きい領域は層流から乱流への遷移域に相当する。ただし、シートの摩擦係数は、粉粒体充填層でのそれに比べると、約 5 ~ 10 倍大きい値を示す。このような相違の一因は、式(5-5)が球形粒子充填層での結果に基づいているからであり粒子形状の変化あるいは粒径の分布などを考慮することにより定数  $k_1$ ,  $k_2$  が変わりうるものが考えられる。なお、同様の結果は解繊木材繊維を粉粒体として取り扱った高橋らの研究<sup>124), 125)</sup>にもみられるが、彼らは、それから作成した乾式抄造マットでの摩擦係数が粉粒体充填層のそれより約 10 ~ 100 倍大きく、その相違は解繊木材繊維の形状係数に関係すると推定している。ただし、以上の考察は坪量の比較的大きいシートについての検討結果であり、坪量の極端に小さい( $10 \text{ g/m}^2$ )シートでの結果は少し異なる。このことは、第4節で述べたように、坪量が極端に小さいと繊維間の空隙は紙を貫通しており、坪量の大きいシートにみられるような三次元の空隙構造をもたないことに基因するのであろう。

## 5.5 要 約

水銀圧入法により評価された紙の空隙構造とその透気性との関係を検討して次のような結論を得た。

相互連絡性の良い空隙が流体の透過に関与すると考えて計算された修正透過係数の対数と、紙の空隙構造における繊維間の隘路の大きさを示す見掛けの breakthrough 圧の対数との間には直線関係があり、この関係は未分別ならびに分別パルプからそれぞれ調製した坪量、湿圧および叩解度の異なる一連のシートにおいてほぼ一義的に成立した。

抵抗理論に基づいたアプローチにおいて、紙の構造を直径  $14 \mu\text{m}$  の球の充填体と仮定し、相

互連絡性の良い空隙が流体透過に関与すると考えて算出したシートの摩擦係数と修正レイノルズ数の関係は、Ergun式と類似した傾向を示す。ただし、シートの摩擦係数は粉粒体充填層でのそれ（Ergun式）に比べて約5～10倍大きい。

## 第 I 章 の 総 括

紙は多孔性であり、その空隙構造は、紙のいずれの物理的諸性質を理解するに際しても、また紙の加工の基礎としても重要である。

本章では、針葉樹さらしクラフトパルプから調製した坪量、湿圧、叩解度などの異なる一連の手すきシートを供試し、その空隙構造、特に空隙容積の大部分を占める繊維間の空隙構造について、主に水銀圧入法を用いて検討した。

1) 水銀圧入法は、次のような理由から紙の空隙構造の検討に最も有用な方法の一つと考えられる。(1)換算直径約 4 nm から約 400  $\mu\text{m}$  にわたる空隙の大きさが検討可能であり、この範囲は紙中に存在するほとんどすべての空隙を含む。(2)水銀圧入曲線とともに水銀退出曲線を測定することにより、空隙構造に関する比較的多くの知見が得られる。(3)測定・解析・評価法などの基礎的事項が比較的良好に検討されている。(4)本方法を紙に適用する場合に最も懸念されてきた水銀圧入に際しての紙の変形は、少なくとも高圧力領域を除いて、ほとんど生じないと考えられる。

測定条件を検討した結果、試片の形状および試料セルへの装填方法によつては試片間に細隙を生じ、このため低圧力領域の圧入曲線が多少とも任意的になることを認めた。しかし本文中に述べた条件で測定すると、低圧力領域から良好な再現性のある水銀圧入-退出曲線が得られた。また、断面を封じた試片の水銀圧入-退出曲線は封じなかった試片のそれとほぼ一致し、紙中の空隙が三次元に相互連絡していることを明確にした。

2) 水銀圧入法から求まる全圧入水銀容積を全空隙容積と考えれば、繊維実質部分の体積と全圧入水銀量の和は紙の全体積であり、これを面積で割れば厚さが求まる。この水銀圧入法による厚さと坪量の関係はほぼ原点を通る直線となり、この方法による厚さはいわゆる“平均的な厚さ”に近いと考えられる。また本方法は、その測定原理が構造に則しているため、紙面の粗いまたかさ高い紙に適用する場合、特に有用なことを示した。なお、水銀圧入法により求まる厚さはマイクロメーター法による値より小さく、したがって、前者から算出した密度は後者からの値より大きい。

3) 紙の空隙が三次元に相互連絡していることなどを考慮すれば、水銀圧入法による紙の空隙構造の研究には充填球モデルの概念を用いた解析・評価が有用と考えられる。この考えから水銀圧入-退出挙動と空隙構造の関係はおおむね次のように説明される。水銀は、まず紙表面の大きいくぼみに圧入され、次いで繊維間の隘路を通して繊維間の広い空隙に圧入される。さ



らに圧力を増加すると、水銀は繊維間結合点周辺、および壁孔を経て繊維内腔などに圧入される。一方圧力が減少すると、繊維間結合点周辺から水銀が退出し始め、さらに圧力が減少すると、繊維間の広い空隙を充填していた水銀の多くは退出する。そこで水銀圧入-退出曲線から最も多量の水銀が圧入および退出される圧力を求め、これらを見掛けの breakthrough 圧・withdrawal 圧とすれば、前者は繊維間の隘路の大きさを、また後者は繊維間の広い空隙の相対的な大きさを示すと考えられる。

叩解度の異なる一連の手すきシートに充填球構造を仮定し、その空隙率および見掛けの breakthrough 圧から球径を算出するといずれのシートも約  $14\mu\text{m}$  の値を示す。

減圧により退出した水銀容積の全圧入水銀容積に対する比率は、紙中における相互連絡性の良い空隙の容積比率、あるいは空隙の相互連絡性の程度を示すと考えられる。

4) コンソリデーションに伴う空隙構造の変化の様相は、以下のようにマクロなレベルとミクロなレベルに分けて考察しうる。紙のマクロな空隙構造、すなわち、繊維間の隘路の大きさ、繊維間の広い空隙の大きさおよび全空隙容積はコンソリデーション過程の間でしだいに減少し、特にクーチ・湿圧過程の機械的な力により顕著に減少する。一方、繊維間結合点あるいは繊維-フィブリル接点周辺の空隙を主体とするミクロな空隙容積は、クーチ・湿圧過程でやや増大し、乾燥過程で作用する水の表面張力により顕著に減少する。

5) 坪量の小さい（約  $30\text{ g/m}^2$  以下）紙では、水銀圧入曲線は明確な breakthrough 現象を示さず、また水銀退出率もやや減少する。一方坪量が増大（約  $60\text{ g/m}^2$  以上）すると、各水銀圧入-退出曲線は合一するようになるが、このことは一定の空隙構造が紙内部にほぼ完成されたことを示唆する。

6) 紙の空隙率は叩解度および湿圧の大きいほど小さい。特に前者の影響は顕著であり、このことは風乾中に作用する水の表面張力が叩解度とともに増大することを示す。

マクロな空隙構造を特徴づける見掛けの breakthrough 圧および見掛けの withdrawal 圧の換算直径は、湿圧あるいは叩解度の増加により減少し、特に軽度の叩解でこれら換算直径は顕著に減少する。

凍結乾燥（湿圧直後）ウェッブの“比較的ミクロな空隙容積”は叩解度および湿圧の大きいほど増大したが、これは叩解および湿圧により増加した繊維間結合点、繊維-フィブリル接点周辺の空隙が凍結乾燥によりほぼ保持されたことによる。しかし、凍結乾燥ウェッブにおけるこのような差異は風乾中に作用する水の表面張力によりほぼ消失する。

紙中の空隙の相互連絡性の程度を示す水銀退出率は、未叩解パルプからのシートでは約90%と大きい。叩解度の増加により顕著に減少し、湿圧の増加によりやや減少する傾向を示す。

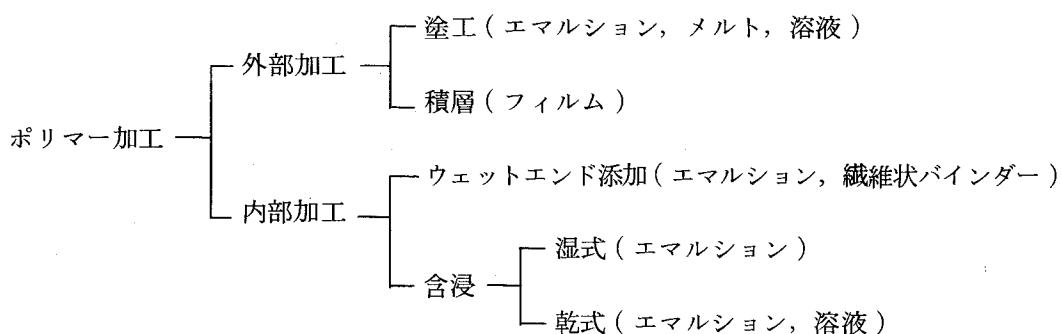
7) 水銀圧入法により評価された紙の空隙構造とその透気性との関係は以下のように説明することができる。相互連絡性の良い空隙が流体の透過に関与すると考えて算出した修正透過係数の対数と、紙中における繊維間の隘路の大きさを示す見掛けの breakthrough 圧の対数との間には直線関係（相関係数：0.985）があり、この関係は未分別さらに分別パルプから調製した湿圧および叩解度の異なる一連のシートに適用される。

他方、抵抗理論に基づいたアプローチにおいて、紙の構造を直径  $14\ \mu\text{m}$  の球の充填体と考慮して算出したシートの摩擦係数と修正レイノルズ数との関係は Ergun 式と類似した傾向を示す。この関係もまた、坪量、湿圧および叩解度の異なる一連のシートにおいて成立する。

## 第 II 章 紙のラテックス含浸加工に関する研究

### 緒 言

紙における複合加工とも呼びうる他材料と紙を積極的に組み合わせる加工は主として合成ポリマー（以下ポリマーと略称）による加工<sup>109)</sup>である。この場合、用いるポリマーの種類・性質・使用量も重要であるが、加工法自体が最終紙製品の価値に与える影響は更に大きい。紙のポリマー加工法は一般に次のように分類されるが、かっこ内は使用時におけるポリマーの状態を現わす。



これらの中で塗工（コーティング）および積層（ラミネーション）が工業的に最もよく用いられる加工法であり、含浸はそれらに次ぐ。

さて含浸加工においては、次のような理由から乾式エマルジョン含浸法がよく用いられる<sup>58)</sup><sup>89)</sup>。すなわち、(1)湿式法と乾式法でそれぞれ得られる加工紙の性質の間に際立った差異がみられない。(2)乾式エマルジョン含浸は、その操作が簡単かつ容易であり、含浸量の制御および再現性が良好である。(3)エマルジョンはポリマー含量が多くても粘度が低く、多量のポリマーを紙に含浸しうる<sup>54)</sup>、などである。この方法で用いるポリマーとしては、調和のとれた性質が付与されるという理由から、常温でゴム状を示すポリマー、すなわちエラストマーがよく用いられる。なお、エラストマーのエマルジョンを一般にラテックスと呼ぶため、このエマルジョン含浸法は、通常“ラテックス含浸”と呼ばれる。

ラテックス含浸により改良あるいは付与される主な性質は、(1)引張り強さ、引き裂き強さ、伸びなど強度的諸性質の向上、(2)寸法安定性、透明性、耐水性、ヒートシール性などの付与<sup>42)</sup><sup>149)</sup>である。これらの新しく付与された性質と保持された多孔性を生かすべく、その用途はかなり広い分野に及んでいるが、その代表的なものとして、擬革紙の基紙、パッキング、複写紙、トレース紙、ラベル紙、エアーフィルターなどがある。

さて、本章の研究は、ラテックス含浸加工の基礎的知識、さらに付与される性質の学術的意義の解明を主な目的とする。ただし、前述したように工業的にもかなり用いられ、それに関連して多くの研究が行なわれてきたが、その多くは応用的あるいは実用的研究にとどまり、基礎的および学術的研究<sup>100),113)</sup>は少ない。すなわち、含浸加工に伴う諸物性の変化の原因・機構には不明な点が多く、強度的性質の変化において、含浸に伴う繊維間結合の減少、繊維-ポリマー-繊維結合の新生が関与するなど若干のことが指摘されている程度である<sup>5),109)</sup>。なお、含浸加工における基礎的研究が遅れた理由として、以下の諸点が考えられる。(1)基礎となる理論、知見が多くの分野にわたる。すなわち、紙およびポリマーの物理的性質、加工時のポリマーの流動性と界面の性質、特にぬれと接着、さらに紙およびポリマーの乾燥時での挙動などの知識を必要とする<sup>54),122),130),134)</sup>。なお、これらの中には十分解明されていない点も多い。(2)構造、特に繊維とポリマーの作る内部構造に関する知見を必要とする<sup>48)</sup>が、その研究<sup>71)</sup>は少ない。(3)得られる複合材料(含浸シート)についての物性試験法および評価法に確立されたものが少ない<sup>41)</sup>、などである。これらは相互に関連する場合も多く、これが問題の解明をいっそう困難にしている。

本研究では、原紙、ラテックスおよび調製法を同一とし、エラストマー付着量の異なる一連のラテックス含浸シートを実験室的に調製、それらを供試して、まず繊維とエラストマーが作る含浸シートの内部構造を詳細に研究する。次いで含浸シートの実用的性質を検討し、さらにポリマーを対象としてよく研究されてきた動的粘弾性、クリープ破壊挙動を含浸シートについて究明し、また透気性、透明性とその内部構造との関連についても検討を行う。

## 試料および実験法の概略

本章で用いた試料の調製法，および共通する物理的諸性質の測定法をまとめて以下に記述する。

### 試料調製法

含浸に際して用いた原紙はクロマトグラフィー用汙紙（東洋汙紙社製，No. 52，坪量 117 g/m<sup>2</sup>）および前章と同一の針葉樹さらしクラフトパルプ（未叩解）から調製した手すきシート（坪量 120 g/m<sup>2</sup>，湿圧 0.5 kg/cm<sup>2</sup>）である。なお，湿潤強度が大きいため含浸操作が容易であり，また地合が均一なため，含浸シートの力学的性質の検討（第 8, 9, 10 節）には主として前者を用いる。

一方，用いた含浸剤ラテックスはアクリロニトリル－ブタジエンゴム（以下 NBR と略称）ラテックス，Hycar 1571（日本ゼオン社製）である。以上の含浸材料について，加工性の立場から検討を加えたが，この点については第 6 節を参照されたい。

含浸方法は次のとおりである。すなわち，ラテックス浴上に原紙を浮べて原紙内にラテックスを十分浸透させた後，約 1 分間原紙を浴中に保持した。次いで硬質ゴム製の絞りローラーを用い，付加圧力 1 kg/cm<sup>2</sup>（98 kPa），ローラー回転送り速度 2.5 m/min の条件で原紙内の過剰のラテックスを絞り出した。その後含浸シートを吊り下げた状態にして<sup>45)</sup>室温で約 4 時間自然乾燥し，最後に 105℃，10 分間の熱処理を行った。ただし，手すきシートを原紙とした場合，その湿潤強度が小さいため，原紙は汙紙にのせた状態で浴中に浸漬し，圧搾に際してはその上に汙紙を重ね，付加圧力をかけずにローラー自重でラテックスを絞り出した。なお水に浸漬して同様の処理を加えた汙紙および手すきシートは以下にコントロールシートと呼称する。

調製した含浸シートはそれぞれ重量を測定し，次式に従ってピックアップを算出した。

$$\text{ピックアップ} = 100 \frac{\text{含浸シート絶乾重量} - \text{原紙絶乾重量}}{\text{原紙絶乾重量}} (\%)$$

### 物理的諸性質の測定法

厚さ：一含浸シートの厚さは，特記しない限り第 I 章と同様，水銀圧入法により求めた。すなわち，水銀圧入法により実測した全圧入水銀容積 ( $v$ ) をシートの空隙容積とみなすと次式が成立する。

$$At = \frac{M/(1+B)}{\rho_f} + \frac{MB/(1+B)}{\rho_p} + v$$

ただし  $t$ ， $M$ ， $A$  はそれぞれ含浸シートの厚さ，質量，面積， $100 \cdot B$  はピックアップ， $\rho_f$ ，

$\rho_p$  はそれぞれ繊維，エラストマーの密度であり，前者には  $1.56 \text{ g/cm}^3$ （2.1 項参照），後者には  $1.00 \text{ g/cm}^3$ （6.1 項参照）の値を用いた。したがって右辺第 1 項は繊維体積を，第 2 項はエラストマー体積を，第 3 項は空隙容積を示すことになり，この関係から繊維体積分率，エラストマー体積分率，空隙率および厚さを算出した。

実用的な力学的性質：一引き裂き強さおよび耐折強さの測定は JIS に準拠した。

荷重－ひずみ曲線および引張り強さ：一第 I 章と同様，自記記録式引張り試験機（島津オートグラフ IM-100 型）を用い，試片幅 15mm，スパン長 100mm として，特記しない限り引張速度  $10 \text{ mm/min}$  で測定した。ヤング率は引張りひずみ 0.3 % における荷重－ひずみ曲線のこう配から，また引張り強さは最高負荷荷重から算出した。また，くり返し引張り試験から各種ひずみを測定した。すなわち，所定ひずみ ( $r$ ) まで一定速度 ( $10 \text{ mm/min}$ ) で引張したのち荷重 0 まで収縮（ひずみ  $r_1$ ），さらに元のスパン長までもどして 15 分間保持し，再び同一速度で引張して荷重－ひずみ曲線が立ち上る時のひずみ ( $r_2$ ) を測定して，下記により定義される各種ひずみを算出した。なお，ひずみはスパン長に対する伸びを % で示した。

瞬間回復ひずみ： $r_E = r - r_1$

永久ひずみ： $r_P = r - r_2$

遅れ回復ひずみ： $r_V = r - r_E - r_P$

なお，最高負荷時でのひずみを  $r_m$  とし， $r/r_m$  を変形比と呼称する。

走査電子顕微鏡観察および水銀圧入法の測定は第 I 章と同様にして行った。本章の研究ではそのほか種々の測定法を用いたが，その主要なものは以下のとおりであり，詳細は当該個所で述べる。

freeze-sectioning 法（第 6 節），動力学的性質の測定法（第 9 節），クリープ破壊実験法（第 10 節），含浸型透明シートの調製法，透明性の評価および光学的性質の測定法（第 11 節）。

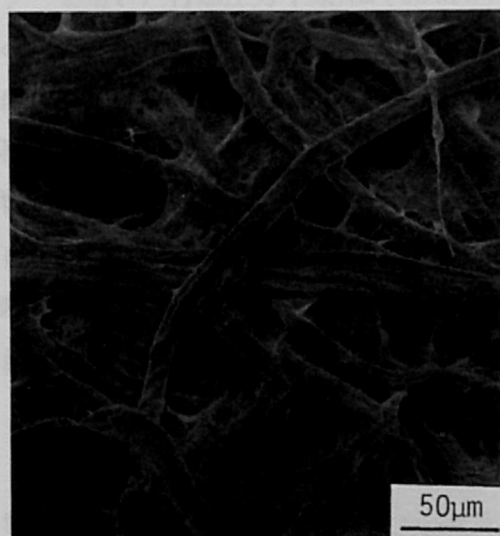
## 第 6 節 含浸材料および含浸シート調製法

### 6.1 含浸材料

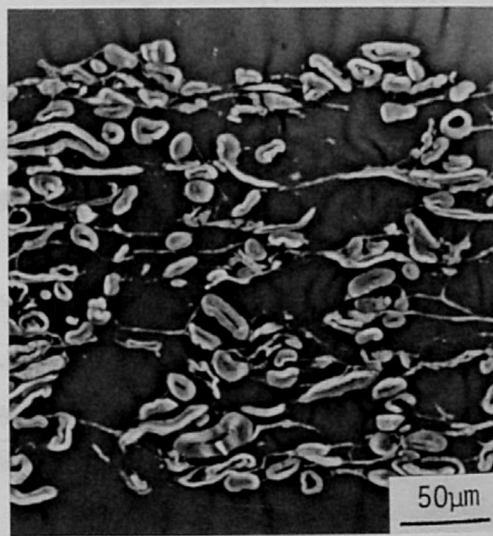
#### 6.1.1 原 紙

ラテックス含浸原紙としては、前述のように、比較的長い繊維から成り、かつ含浸剤の浸透性の良いかさ高い紙が用いられる<sup>17), 42)</sup>。本研究では、既に述べたように、これらの条件に適合する原紙とし市販の沱紙<sup>77), 130)</sup> および未叩解の針葉樹さらしクラフトパルプから調製した手すきシートの2種を選んだ。以下にそれらのSEMおよび光学顕微鏡観察結果と基礎的性質について述べる。

図6-1は沱紙表面のSEM写真、および断面(エポキシ樹脂包埋<sup>67)</sup>)の位相差顕微鏡写真を示す。なお、手すきシートのそれは第7節の図7-1で示すから、ここでは省略した。また表6-1はそれらの基礎的性質を示す。



A 表面のSEM写真



B 断面の位相差顕微鏡写真

図6-1 含浸原紙(沱紙)の顕微鏡写真

沱紙は精製した綿繊維を叩解したのち抄造した紙であり<sup>133)</sup>、繊維壁からはがれたフィブリルおよび薄膜状フィブリルが繊維間および繊維の交差する部分で顕著にみられる。繊維は壁が厚く、あまり扁平化していない。また、繊維と繊維の接触は少なく、それらの間を薄膜状フィブ

リルが橋渡しし、これらに囲まれるような形で大きな空隙が存在する。

表 6-1 含浸原紙の基礎的性質

原 紙	坪 量 g/m <sup>2</sup>	厚 さ mm	密 度 g/cm <sup>3</sup>	空隙率 %	引張り強さ kg/cm <sup>2</sup>
汙 紙	117	0.22	0.53	66	112
手すきシート	120	0.27	0.45	71	80

一方、手すきシートでは、繊維は紙面にほぼ平行かつランダムに並んでおり、その間を相互連絡した空隙構造が発達している。特に本章で用いるシートは、含浸に際しての含浸剤の浸透を容易にするために湿圧を 0.5 kg/cm<sup>2</sup>としており、そのため汙紙と同様、繊維間の空隙は大きく、かつ空隙率も大きい。なお、繊維の形状は木材中のそれに類似するが、壁の薄い春材繊維はほとんど扁平化しており、このような繊維がシートの大部分を占める。

### 6.1.2 含浸剤ラテックスおよびそのフィルム

本研究で用いた NBR ラテックスは、含浸により紙に伸び、柔軟性、引張り強さ、耐油性、耐磨耗性を与え<sup>142)</sup>、これらの特徴を生かした用途に使用されているのは前述したとおりである。以下にこのラテックスおよびそのフィルムの基礎的性質について述べる。

ラテックスの性質：一本研究で用いるラテックスの入手時における全固形分濃度は 40%であったが、これを脱イオン水で全固形分濃度 30, 10, 5 %に希釈して、それらの基礎的性質を試験した。ただし、全固形分とはラテックス中の水分以外の全成分であり、エラストマー、界面活性剤、重合開始剤、酸化防止剤などを含むが、エラストマー以外の成分は全固形分の数%以下である。

表 6-2 ラテックスの基礎的性質\*

全固形分濃度 wt. %	5	10	20	30	40
pH	8.8	9.0	8.8	8.9	8.9
比 重	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
表 面 張 力 dyn/cm	41	38	34	34	34
粘 度 cP	1.2	1.4	2.2	3.9	11.0

\* ラテックス粒子の平均粒径は 0.12 μm である（メーカーの資料）

室温におけるラテックスの諸性質は表 6-2 に示すとおりである。ここで pH は pH メーター（堀場製作所製 M-5 型）を、比重は比重計を、表面張力はデュヌーイ表面張力計を、粘度は



オストワルド型粘度計を用いて測定した。ただし、平均粒径はラテックス製造メーカーの資料<sup>87)</sup>による。まず、pHは全固形分濃度とは無関係にほぼ8.9の値を示した。比重は全固形分濃度40%で水のそれに等しく測定値は1.00であり、濃度が低下してもその値は変わらない。表面張力は全固形分濃度の増加により減少するが、濃度約20%以上ではほぼ一定値を示した。粘度は、濃度5%以下では1.2 cP (1.2 mPa・s)であり水のそれ(1.0 cP, 1.0 mPa・s)に近く、また濃度とともに徐々に増大するが、その程度はわずかである。いずれにしても同濃度の溶液の粘度と比較すれば著しく低い<sup>54)</sup>粘度を示す。

ラテックスフィルムの性質：一合成ゴムラテックスは、天然ゴムラテックスと異なり、加硫せずに使用する場合が多い<sup>87)</sup>。紙への含浸もその一例であり、本研究でも加硫することなく使用した。

ガラス板上で成形したラテックスフィルムの引張り強さ、伸び、比重、屈折率の測定値は表6-3に示すとおりである。ここで比重は浮沈法により、屈折率はアッペの屈折率計を用いて測定した。引張試験にはダンベル型に打ち抜いたフィルムを供試し、自記引張り試験機(島津オートグラフIM-100型)を用いて、スパン長3 cm、引張速度30 cm/minにて測定した。顕著な伸びが見られたが、これがエラストマーとしての性質を端的に表わしていると考えられる。なお、その動的粘弾性については第9節で述べる。

表6-3 ラテックスフィルムの基礎的性質

比 重	1.00
屈 折 率	1.52
引張り強さ kg/cm <sup>2</sup>	33
伸 び %	880

フィルム中のアクリロニトリルとブタジエンの共重合比は、フィルム中の窒素含量を測定することにより求めたが、その測定は元素分析センター(京都大学有機微量元素分析総合研究施設)による。その結果、フィルム中の窒素含有率は9.94%、アクリロニトリル含有率は38%で

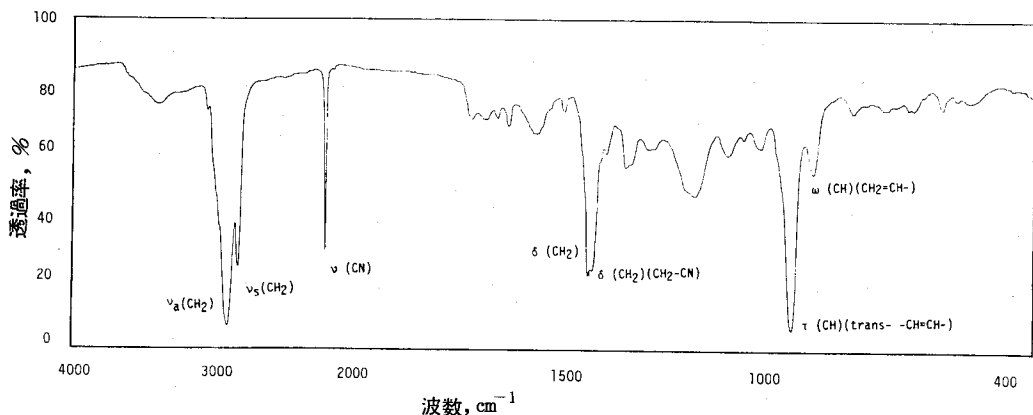


図6-2 ラテックスフィルムの赤外線吸収スペクトル

あった。なお、参考のため、フィルムの赤外線吸収スペクトルを測定し、図6-2に示した。

## 6.2 含浸シート調製法

### 6.2.1 ピックアップおよび乾燥

**ピックアップ：**—ピックアップは含浸剤浴のラテックス全固形分濃度、あるいは絞り圧力によって変化させる。ただし、圧力が増加すると、含浸シート表面にしわあるいは内部に砕けを生じやすいため、本研究では含浸剤浴のラテックス全固形分濃度を変えることによりピックアップの異なる一連のラテックス含浸シートを調製した。

原紙に汙紙および手すきシートを用いた場合における、ラテックス全固形分濃度とピックアップの関係を図6-3に示す。圧搾条件が異なるにもかかわらず、全固形分濃度の増加に伴い両シートのピックアップは増大し、特に汙紙では全固形分濃度約30%以上で、手すきシートでは約20%以上で顕著に増大する。

**乾燥：**—含浸シートの乾燥法および条件については、本章の“試料および実験法の概略”(P58)で述べたが、乾燥条件は室温下の自然乾燥である。図6-4は、汙紙を原紙とし、全固形分濃度5%のラテックスを含浸した時の含水率(対数表示)－乾燥時間の関係を示す。ここで含水率とは絶乾実質(繊維とエラストマー)に対する水分の百分率である。含浸シートの含水率が約15%に減少するまで、すなわち乾燥開始後約1.5時間まで乾燥は急速に進むが、その後乾燥速度は急に低下する。ただし、含浸シート中に残存する水分の多くはその後

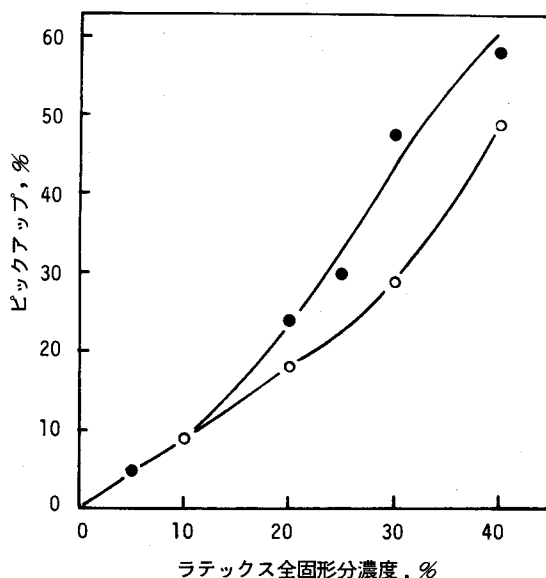


図6-3 ラテックス全固形分濃度とピックアップの関係 ○：汙紙，●：手すきシート

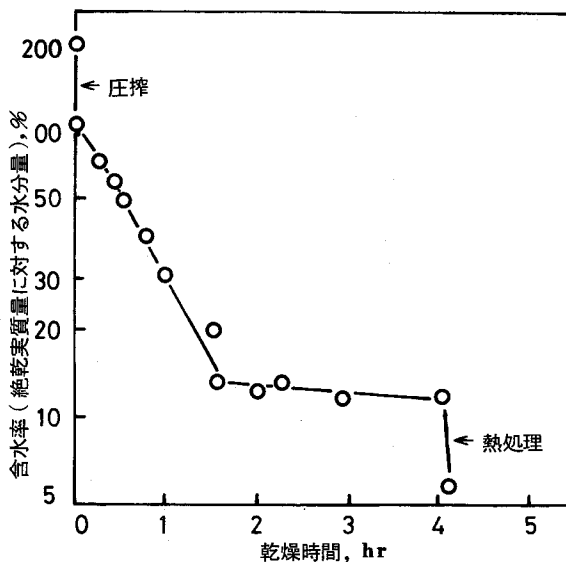


図6-4 含浸シートの乾燥経過 (原紙：汙紙、ピックアップ5%)

の熱処理により短時間に消失する。手すきシートを原紙とした場合もほぼ同様の乾燥経過をとると考えられる。

## 6.2.2 含浸剤のマイグレーション

本研究における乾燥条件は、含浸剤エラストマーの紙層内分布ができるだけ均一になるように特に選んだ比較的温和な条件である。しかし、工業的には熱風による急速な乾燥も行われている。ここでは両乾燥法を比較しながら含浸剤の移行（マイグレーション）について検討した。すなわち、急速な乾燥を行うとラテックス粒子がシート表面に移行して不均一なエラストマー分布をもつ含浸シートになることが知られている<sup>134)</sup>からであるが、従来適当な測定法がなかったため、この点に関する詳しい知見は得られていない。

測定法：—本研究では、freeze-sectioning法<sup>94)</sup>を用いて含浸シートをまず厚さ方向に分割した。Freeze-sectioning法とは、表面の凍結を利用して紙層分割を行うものであり、本研究ではシートスプリッター（sheet splitter, Beloit社製）を用いた。ただし、ロール回転数 30 rpm, 左ロールの温度 $-11^{\circ}\text{C}$ , 右ロールの温度 $-12^{\circ}\text{C}$ の条件で、長さ 10 cm, 幅 5 cm の試片を 6 層に分割した。次いで、分割した薄層の一部（5～10 mg）を採取し、その窒素含量を定量したが、分析は京都大学元素分析センターによる。一方、ラテックスフィルムの窒素含有率は 9.94 % であり、これから各薄層のエラストマーピックアップを算出した。

汙紙を原紙とし、前に述べた方法で調製（室温下自然乾燥）した含浸シート（ピックアップ 45 %）と、絞りローラーによる搾液後に強制熱風（ $80^{\circ}\text{C}$ ）乾燥したシート（ピックアップ 19 %）を供試した結果を表 6-4 に示す。なお、強制熱風乾燥シートでは試料の採取および窒素含有率の測定を 2 回行いその値を併記したが、それらの間で大きな相違のないのは表にみられるとおりである。

表 6-4 含浸シートの紙層分割とエラストマーの厚さ方向分布  
（原紙：汙紙）

自 然 乾 燥			強 制 熱 風 乾 燥		
分 割 層 の 番 号	重 量 g	ピ ッ ク ア ッ プ %	分 割 層 の 番 号	重 量 g	ピ ッ ク ア ッ プ %
1*	0.17	46	1*	0.26	27 28
2	0.15	49	2	0.13	17 14
3	0.13	48	3	0.13	11 10
4	0.12	41	4	0.12	9 9
5	0.12	42	5	0.11	15 15
6**	0.16	43	6**	0.14	24 23

\*はワイヤー面側, \*\*はフェルト面側に相当する。

さて、室温で自然乾燥した含浸シート、すなわち以後の研究に供試する含浸シートでは、内部のピックアップと表面のそれとの間に大きな差異はなく、エラストマーはシートの厚さ方向においてほぼ均一に分布していることが知られる。ただし、含浸シートの上半分と下半分のエラストマーピックアップの間にわずかながら差異が認められるが、シート両面から同じように乾燥することを考慮すると、この差異はおそらく絞りローラーによる搾液時に生じたものと判断される。一方、強制熱風乾燥した含浸シートでは、その中心から表面に向ってピックアップは約10%から約25%にまで増大する。このような分布は、乾燥に際して含浸剤ラテックスが内部から表面に移行することに基因すると考えざるを得ない。

### 6.3 要 約

原紙として用いた汙紙においては、その構成繊維の壁は厚く、またフィブリンおよび薄膜状フィブリンが顕著に認められる。繊維およびフィブリンの間にはかなり大きな空隙がみられ、その空隙率は約65%であった。

含浸剤ラテックスの粘度はその全固形分濃度とともに増大し、特に全固形分濃度約30%以上の増大は著しい。ただし、全固形分濃度が40%のラテックス原液においても粘度は12 cPとかなり低い。

原紙に汉紙、手すきシートのいずれを用いても、ピックアップはラテックス全固形分濃度の増加とともに増大する。このことを利用すれば、ピックアップの異なる一連の含浸シートを調製することができる。

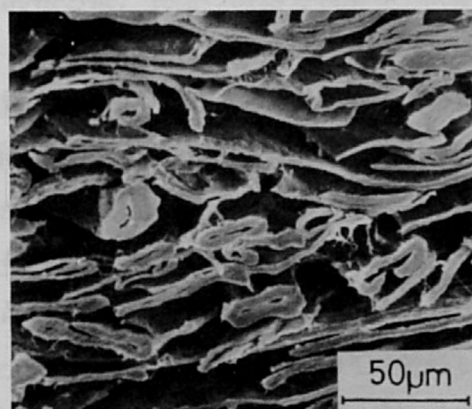
含浸シートを freeze-sectioning 法で厚さ方向にまず6層に分割し、次いで各層の窒素含量を測定してエラストマーの厚さ方向の分布を求めた。その結果、室温下で自絶乾燥した含浸シートでは、エラストマーは厚さ方向にほぼ均一に分布し、一方強制熱風乾燥した含浸シートでは、含浸剤ラテックスの移行(マイグレーション)を生じ、エラストマーはシート表面あるいは裏面に多く分布することが認められた。

## 第 7 節 含浸シートの空隙構造および エストラマーの分布状態

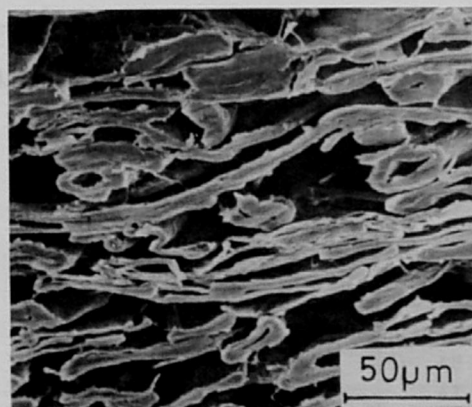
本節では、水銀圧入法およびSEMによる内部構造の直接観察から含浸シートの空隙構造を検討するとともに、含浸に伴う空隙構造の変化からエストラマーの分布状態についても検討を加える。

### 7.1 SEMによる内部構造の観察

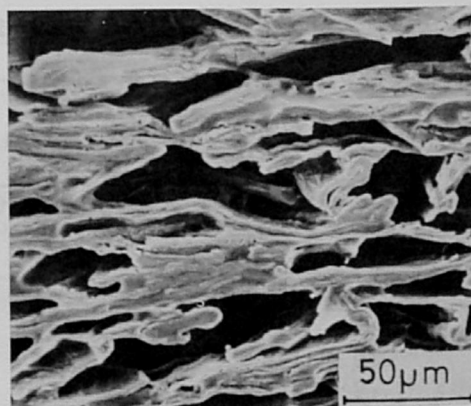
手すきシートを原紙とするピックアップ9%および48%の含浸シートの断面SEM写真を、コントロールシートのそれと対比して図7-1に示した。ピックアップの小さい含浸シートで



コントロール



ピックアップ 9%



ピックアップ 48%

図7-1 含浸シート断面のSEM写真(原紙;手すきシート)

は、繊維間の空隙構造はコントロールシートのそれとほとんど変わらず、またエラストマーの存在はほとんど確認できなかった。一方、ピックアップの大きい含浸シートでは、エラストマーは、繊維表面をおおうとともに繊維近接点および結合点周辺を充填し、さらに部分的ではあるが、近くの繊維を束ねるような状態で存在している。その結果、含浸シート内に残る空隙は繊維間の広い空隙であり、シートの空隙容積の大部分がこうした空隙から成ることは重要と考えられる。なお、Marton および Crosby<sup>71)</sup> はフェノール樹脂含浸シートの断面を光学顕微鏡で観察し、明確ではないが、そこでは繊維間の空隙のいくつかが大きくなることを指摘している。

## 7.2 水銀圧入法による検討

手すきシートを原紙とする含浸シート（ピックアップ 24 % および 48 %）の水銀圧入-退出累積容積百分率曲線を、コントロールシートのそれとともに図 7-2 に示す。いずれの含浸シートにおいても水銀の退出は圧入より低圧力側で生じ、含浸シートでの水銀圧入-退出挙動は手すきシートでのそれに類似する（図 1-5 参照）。したがって、ここでも第 2 節で検討したような充填球モデルの概念を基にした評価法により空隙構造を検討する。なお、繊維表面へのエラストマーの付着による接触角の変化なども考えられるが、その影響は小さいと考えて以下の検討を行った。

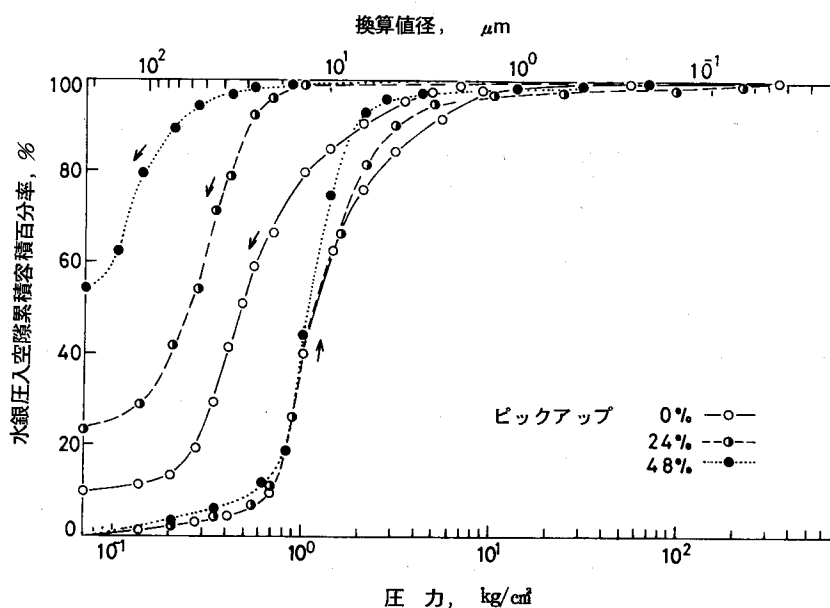


図 7-2 含浸シートの水銀圧入-退出容積百分率曲線

### 7.2.1 含浸シートの空隙構造

各含浸シートの見掛けの breakthrough 圧、見掛けの withdrawal 圧および水銀退出率を求め、ピックアップとの関係を示したのが図 7-3 である。含浸シートの見掛けの breakthrough 圧はピックアップが増加してもほとんど変化しない（約  $1 \text{ kg/cm}^2$ 、約  $100 \text{ kPa}$ 、換算直径約  $14 \mu\text{m}$ ）が、このことはシート内の繊維間の隘路の大きさが含浸によってもほとんど変化しないことを示唆する。

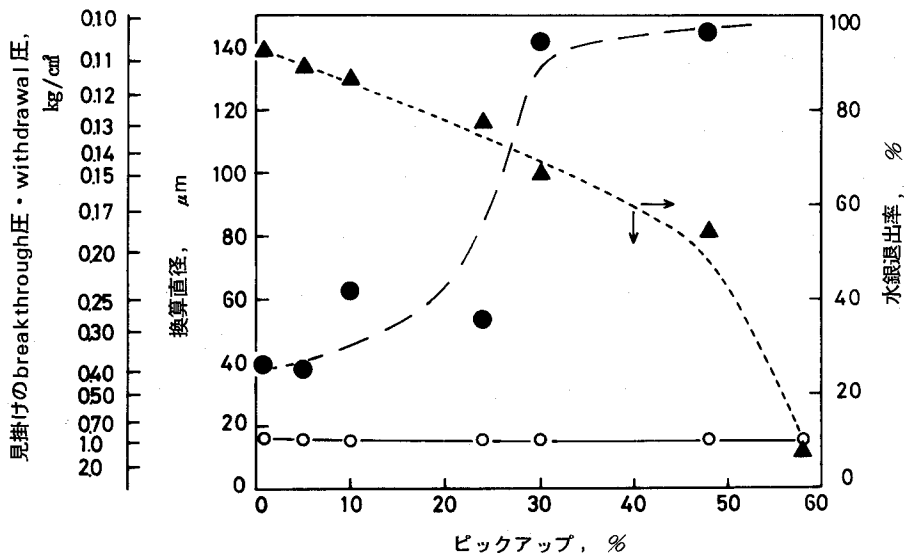


図 7-3 含浸シートの見掛けの breakthrough 圧・withdrawal 圧および水銀退出率とピックアップとの関係 ○：見掛けの breakthrough 圧，●：見掛けの withdrawal 圧，▲：水銀退出率

一方、見掛けの withdrawal 圧はピックアップ 0～25% の含浸シートで  $0.25 \sim 0.35 \text{ kg/cm}^2$ （ $25 \sim 34 \text{ kPa}$ 、換算直径  $40 \sim 60 \mu\text{m}$ ）であるが、ピックアップが 25% 以上の含浸シートでは約  $0.1 \text{ kg/cm}^2$ （約  $10 \text{ kPa}$ 、換算直径約  $150 \mu\text{m}$ ）にまで急激に減少する。この見掛けの withdrawal 圧の減少は前項で述べた SEM 観察結果、すなわち、エラストマーが繊維近接点および結合点周辺を充填するとともに繊維の一部を集束し、繊維間の広い空隙が含浸シート内に残ることに関連すると推定される。

ピックアップが増大すると含浸シートの水銀退出率はしだいに小さくなり、その減少傾向はピックアップが 50% を越えると著しい。この水銀退出率の減少、すなわち、残留水銀量の増大は、含浸に際しエラストマーが繊維近接点および結合点周辺を充填、また繊維を集束することにより、相互連絡性の良い空隙が失われることに基因すると考えられる。

なお、含浸シートにおける水銀の残留現象を詳しく知る目的で、第2節と同様にして加圧－減圧のくり返し測定を行った。図7-4はピックアップ30%の含浸シートについて、まず0.8 kg/cm<sup>2</sup> (78 kPa, A点)まで加圧した後0.07 kg/cm<sup>2</sup> (6.9 kPa)まで減圧、以下同様に1 kg/cm<sup>2</sup> (98 kPa, B点), 2 kg/cm<sup>2</sup> (196 kPa, C点)および最終圧力まで加圧した後0.07 kg/cm<sup>2</sup>まで減圧した結果を示す。水銀の残留は圧入圧力の大きい領域で顕著であり、手すきシートにおける水銀の残留(2.3項, 図2-5, 6参照)とは様相を異にすることに注意する必要がある。

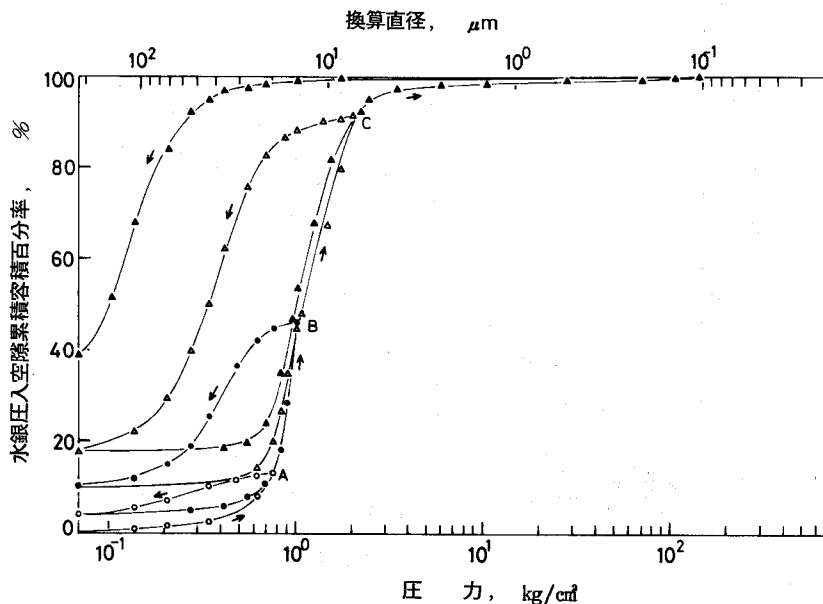


図7-4 含浸シートのくり返し圧入-退出曲線(ピックアップ 30%)

### 7.2.2 エラストマーの分布状態

図7-2でみられるように、水銀圧入容積百分率曲線は主に高圧力領域で含浸による差異を示す。本研究では、このような変化から空隙内でのエラストマーの分布状態についての知見が得られると考え、次のような手法によりその解明を試みた。

図7-2から明らかなように、圧入圧力700 kg/cm<sup>2</sup> (69 MPa)までにシート内の空隙はすべて水銀で満たされ、この圧力下での含浸シートの空隙率はゼロである。図7-5はこの状態(空隙率0%)を原点とした含浸シートの残存空隙率曲線であり、横軸是水銀圧入圧力(換算直径)、縦軸是水銀の圧入されていない空隙容積を空隙率で示したものである。なお次節において詳しく述べるように、手すきシートを原紙とした場合、シートの体積は含浸によってもほとんど変化しないとみなしうるから、コントロールシートの残存空隙率曲線と含浸シートのそれとの差は空隙構造の変化、すなわち、見掛け上のエラストマー占有空隙累積容積曲線を示すと考えら



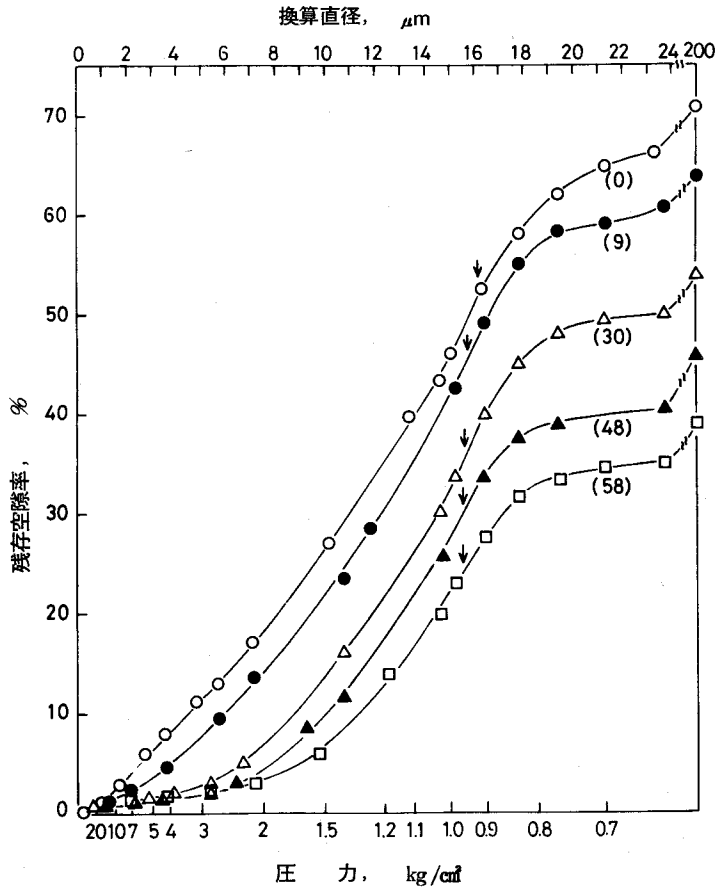


図7-5 含浸シートの水銀圧入-残存空隙率曲線（カッコ内の数字はピックアップを、矢印は見掛けの breakthrough 圧を示す）

れ、図7-6はそのような手法により作成されたものである。なお、図中の破線（ $\infty$ ）はすべての空隙がエラストマーによって占有された場合の推定曲線（コントロールシールの残存空隙率曲線）であり、この点線と各含浸シートの曲線を比較することにより、エラストマーの分布状態を検討できるが、以下では便宜上圧入圧力によりA（圧入圧力  $1.8 \text{ kg/cm}^2$ 、 $170 \text{ kPa}$  以上）、B（圧入圧力  $0.7 \sim 1.8 \text{ kg/cm}^2$ 、 $69 \sim 170 \text{ kPa}$ ）、およびC（圧入圧力  $0.7 \text{ kg/cm}^2$ 、 $69 \text{ kPa}$  以下）領域に区分して検討した。

さて、このように区分すると、まず含浸による空隙構造の変化はA領域で最も顕著であることが知られる。この領域の空隙は主に繊維間結合点周辺の空隙、繊維-繊維近接間隙の空隙などから成るが、含浸シートではそれらが優先的にうずめられていると推定できるのは図にみられる通りであり、SEMによる観察（図7-1）もこのことを支持すると考えられる。なお、含浸シート調製過程、圧に圧搾および乾燥過程で、毛管現象によりラテックスがこうした空隙

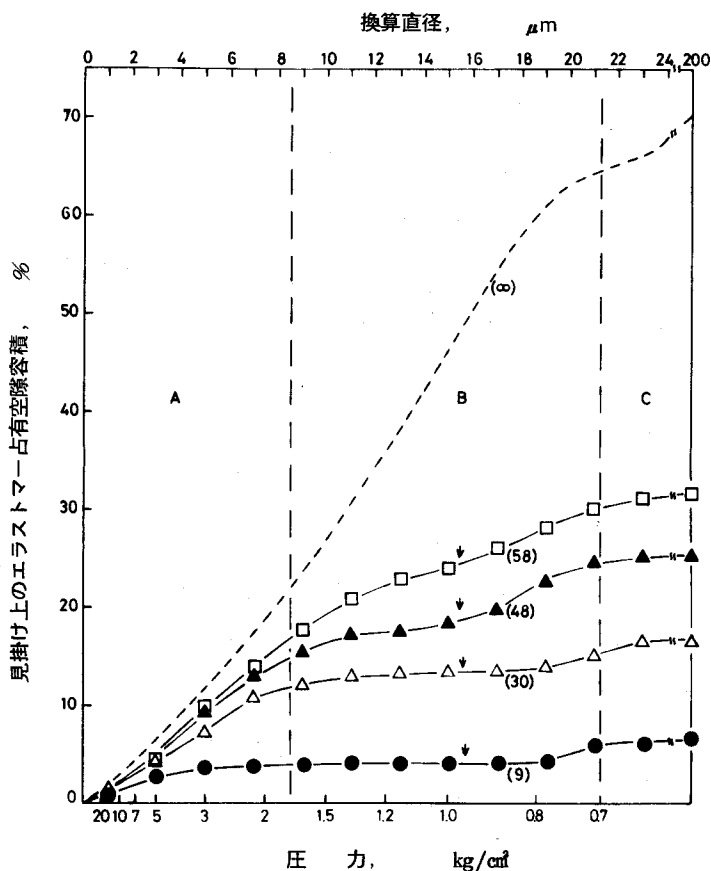


図7-6 含浸シートにおける見掛け上のエラストマー占有空隙累積容積曲線（カッコ内の数字はピックアップを，矢印は見掛けのbreakthrough圧を示す）

に集中し，そこで固化するとすれば，このようなエラストマーの分布状態は十分生じうると考えられる。

B領域は breakthrough 圧（図中矢印）を含む領域であり，繊維間の広い空隙を中心とする領域である。ピックアップ約 30 % 以下の含浸シートではこの領域にほとんど変化はみられないが，ピックアップが更に大きくなるとエラストマー占有空隙容積曲線は上向き，ここにエラストマーが分布すると考えられる。このことは，ピックアップが増加して A 領域の空隙がエラストマーでほぼ埋め尽くされると，次に繊維間の広い空隙にもエラストマーが分布しはじめることを示すと推定される。

C 領域は含浸シートの表面くぼみに相当する領域であるが，この領域におけるエラストマー分布による空隙容積の減少はいずれの含浸シートでも少なく，それぞれの全体積の 1 % 程度である。

### 7.3 要 約

ラテックス含浸に伴う空隙構造の変化、およびエラストマーの分布状態をSEM観察および水銀圧入法より検討して次のような結論を得た。

SEM観察からでは、ピックアップが小さい場合、含浸シートの空隙構造とコントロールシートの間では目立った差異は認められなかった。このことは、含浸に際して空隙構造がほとんど変化しないことと併せて、エラストマーが繊維間結合点周辺などに優先的に充填されることを示唆する。

一方、ピックアップの大きい場合、エラストマーは繊維表面をおおい、繊維間結合点周辺をほぼ埋め尽くし、また部分的ではあるが繊維を集束する状態で存在することが認められた。

水銀圧入法からでは、まず見掛けの breakthrough 圧によって示される隘路 (opening) の大きさは含浸によってもほとんど変わらないことが、また水銀退出率によって示される空隙の相互連絡性の程度はピックアップの増加とともに低下し、その傾向はピックアップ約50 %以上で著しいことが示された。

さらに、コントロールシートと含浸シートの空隙構造の比較から、エラストマーが繊維間結合点周辺に優先的に充填され、この部分がほぼ埋め尽くされると、次に繊維間の広い空隙にも分布しはじめると推定した。

## 第 8 節 含浸シートの実用的性質

ラテックス含浸シートの実用的性質を、手すきシートを原紙とするものについては表 8-1 に、汙紙を原紙とするものについては表 8-2 に示し、その中からラテックス含浸シートとして重要と考えられるいくつかの性質を選び検討する。

### 8.1 多孔性および透気性

含浸加工においては、含浸剤をピックアップしやすいように、かさ高な原紙を用いることは既に述べた。これに基因して得られる含浸シートは一般にかさ高く、かつ透気性が良いが、擬革紙・エアフィルターなどに用いられる理由の一つはここにあると考えられる。

多孔性：—表 8-1, 2 にみられるように、ピックアップを増加しても、含浸シートの厚さはほとんど変化しないが、密度は増大し、一方空隙率は減少する。これは含浸されたエラストマーがシート体積を変えるようには作用せず、その空隙に充填されるだけであることを示唆する。

表 8-1 含浸シートの一般的性質（原紙；手すきシート）

ピ ッ ク ッ プ ア %	厚 さ mm	密 度 g/cm <sup>3</sup>	空 隙 率 %	引張り強さ kg/cm <sup>2</sup>	破断伸び %	透過係数 cm <sup>2</sup> × 10 <sup>10</sup>
0*	0.27	0.44	71	45	5	20
1	0.24	0.50	67	79	7	20
5	0.25	0.50	67	105	10	21
9	0.25	0.53	64	135	14	19
24	0.23	0.64	54	187	20	14
30	0.24	0.64	54	204	18	16
48	0.25	0.71	46	205	21	9
58	0.24	0.78	39	235	25	7

\* コントロールシート

表 8-2 含浸シートの一般的性質（原紙；汙紙）

ピ ッ ク ッ プ ア %	厚 さ mm	密 度 g/cm <sup>3</sup>	空 隙 率 %	引 張 り 強 さ kg/cm <sup>2</sup>	破断伸び %	比引き裂 き強さ	MIT 耐折強さ	通気抵抗 mm Hg
0*	0.22	0.55	65	88	3	55	7	700
5	0.22	0.56	63	100	5	83	23	700
18	0.22	0.61	58	183	9	124	636	680
49	0.23	0.75	43	190	14	138	1412	600

\* コントロールシート

以上のことを更に詳しく説明するには三角図による表示が望ましい。すなわち、本章の実験法の中で述べたように、水銀圧入法によりシート厚さを測定すれば、繊維・エラストマー体積分率、および空隙率は簡単な計算で求まるから、これらを三角図で示した。図8-1は手すきシートを原紙とする場合(A)、汙紙を原紙とする場合(B)の結果である。なおかつこの数字は

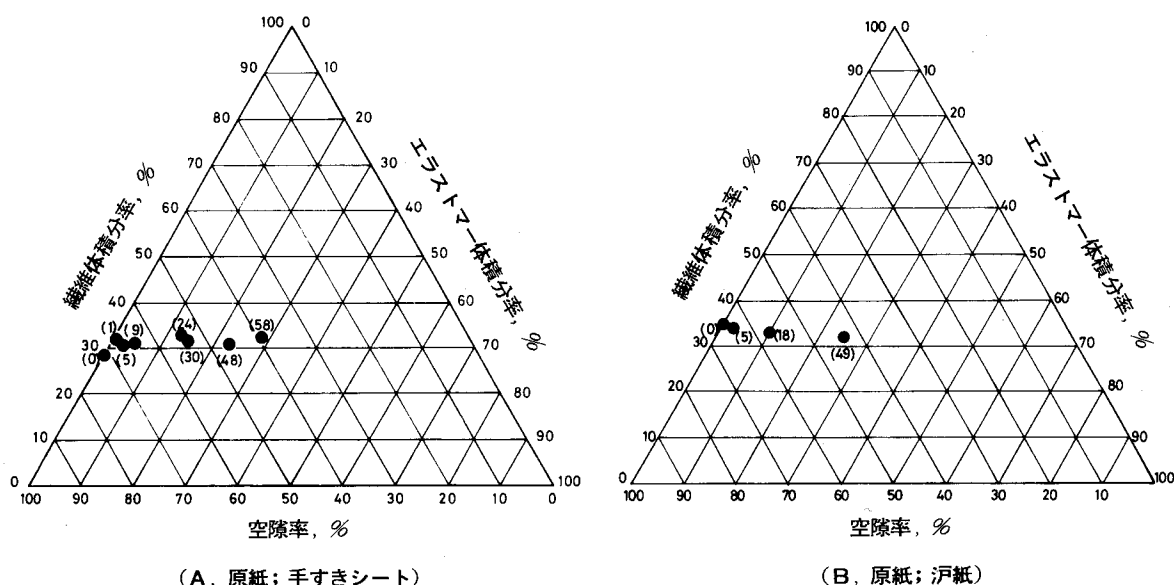


図8-1 三角図で表示した含浸シートの空隙率、繊維およびエラストマー体積分率の関係( かつこの数字はピックアップを示す)

ピックアップである。いずれにしても、ピックアップの増加に伴うエラストマー体積分率の増大は空隙率の減少でほぼ補われ、含浸されたエラストマーのほぼすべてが原紙の空隙の充填にあてられることは明らかである。

**透気性：**表8-1にみられるように、手すきシートを原紙とする含浸シートの透過係数(5.1項参照)は、ピックアップ約10%まではほとんど変化しないが、さらにピックアップが増すとしだいに減少し、ピックアップ58%ではコントロールシートの約1/3に達する。ただし、叩解による透気性の減少(5.2項参照)と比べると、この程度の減少はわずかであることが知られる。また表8-2にみられるように、汙紙を原紙とする含浸シートにおいても同様の傾向がみられる。ただし、この場合は通気抵抗(測定装置：空気マイクロ式透気度試験器、東英電子製スムースター)を測定しているが、ここでもピックアップ18%程度まではほとんど変化せず、ピックアップ49%に至って若干低下することが知られる。

さて、第5節で論じたように、手すきシートの透気性においては、繊維間の隘路の大きさ、

および空隙の相互連絡性が重要な役割を果たす。ここでもこのような見解に立脚して、含浸シート空隙構造と透気性の関係に若干の検討を加えた。すなわち、第7節で示したように、含浸により、繊維間の隘路の大きさはほとんど変化しないが、水銀退出率の減少にみられるように、ピックアップの増加に伴い空隙の相互連絡性の程度は減少する(図7-3参照)。おそらく、前者は含浸シートの透気性をほぼ一定に保つように作用し、後者は減少させるように作用するであろうから、ピックアップの増加に伴う含浸シートの透気性の減少は、主に空隙の相互連絡性が低下することに基因すると推定される。

## 8.2 力学的性質

ラテックス含浸加工においては、得られた含浸シートに強じんさが付与されることが多い。これは紙の坪量を大きくするとか、叩解を進めるなどしても得られない性質であり、この点の説明を主にして、以下には一般的な力学的性質を検討した。

実用的強度：一表8-2には、汙紙を原紙とする含浸シートにおける引張り・比引き裂き・耐折各強さ、および破断伸びを示したが、ピックアップの増加とともにこれらの値は増大し、ピックアップ18%以上で急増することが認められる。なお、叩解などにより引張り強さを増加させた場合、引き裂き強さは叩解の進行とともに低下するが、ラテックス含浸では、両強度とも増大することに注意する必要がある。表8-1には、手すきシートを原紙としたときの結果を示したが、ここでも引張り強さおよび伸びについて同様の傾向がみられる。

荷重-ひずみ曲線：一力学的性質の概要を知るためには、荷重-ひずみ曲線の検討は欠かせない。これに関する研究は汉紙を原紙とする含浸シートについて行ったが、図8-2はその結果を示す。コントロールシートに比べ、含浸シートの示す曲線は、大きな荷重および大きな伸びを示すのが特徴であり、従来報告されてきた研究結果<sup>45), 76), 109)</sup>もこのことを指摘している。なお大きな荷重に耐えかつ大きい伸びをもつことはシートの破壊エネルギーが大きいことを示し、このようなシートは粘り強いまたは強じんであると表現される。ただし、このような性質の材料は一般に降伏点をもつが、含浸シートにおいては、塑性域で顕著な伸びを示すにもかかわらず降伏点は認められない。

粘弾性的性質を示すが多分に弾性的である紙と比べて、含浸シートが前に述べたように粘り強い性質を顕著に示すようになるのは、主にエラストマーの寄与と考えられるが、この点に関し若干の検討を行った。

図8-3は含浸シートのヤング率とピックアップの関係を示す。ピックアップの増加によりシートのヤング率は低下するが、これは含浸シートが柔軟になることを示している。図8-4

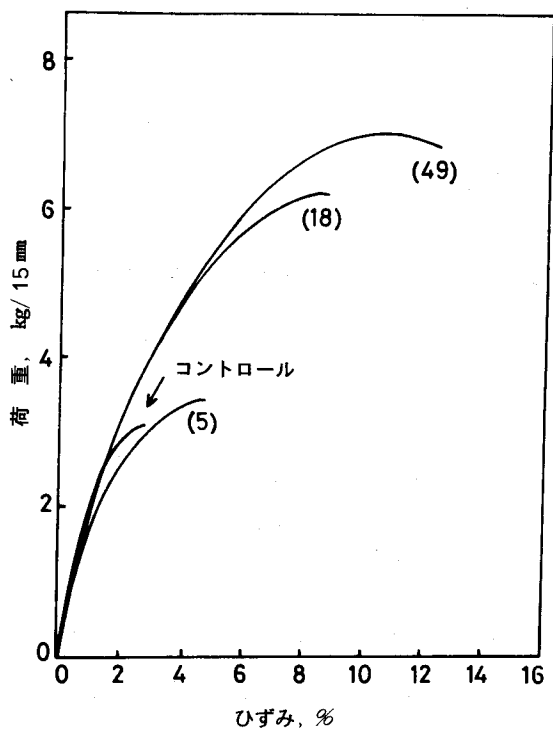


図8-2 含浸シートの荷重-ひずみ曲線 ( カッコ内の数字はピックアップを示す)

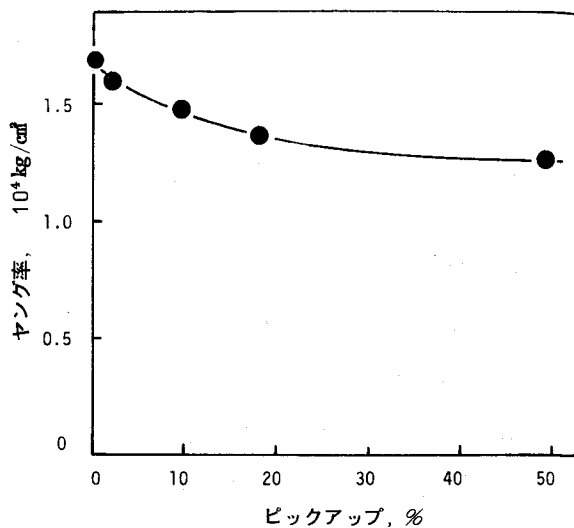


図8-3 含浸シートのヤング率とピックアップの関係

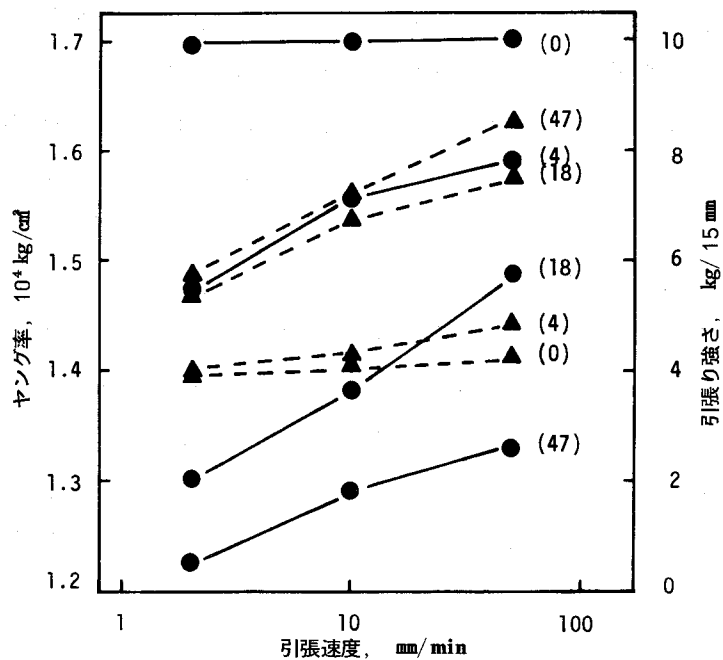


図8-4 含浸シートのヤング率および引張り強さに及ぼす引張速度の影響  
—●—: ヤング率, ...▲...: 引張り強さ ( カッコ内の数字はピックアップを示す)

は、ヤング率に及ぼす引張速度の影響を示す。紙のヤング率は、引張速度の非常に小さい場合を除き、一般に引張速度依存性をもたないとされており<sup>89)</sup>、本研究のコントロールシートでの結果も同様である。一方、含浸シートでは、引張速度の大きいほどヤング率は大きく、ヤング率は引張速度依存性を示すが、これは含浸シートにおける粘弾性の発現と考えられる。なお、この図には引張り強さに及ぼす引張速度の影響も併せ示したが、ピックアップが大きくなると、ここにも引張速度依存性がみられることに注意する必要がある。

次に、一定の変形比における各ひずみ成分に及ぼすピックアップの影響を検討した。図8-5は、コントロールシートおよび含浸シートそれぞれの変形比0.2、0.5および0.8における各ひずみ成分、すなわち、瞬間回復ひずみ( $r_E$ )、遅れ回復ひずみ( $r_V$ )、永久ひずみ( $r_P$ )の測定結果である。なお、変形比、各ひずみの定義および測定法については本章の実験法の中で述べた。この結果から、変形比の小さい場合(0.2)ではピックアップに伴う $r$ の増大は主として $r_E$ の増大に基づき、変形比が大きくなると(0.5) $r_E$ に加えて $r_P$ と $r_V$ の増大も寄与

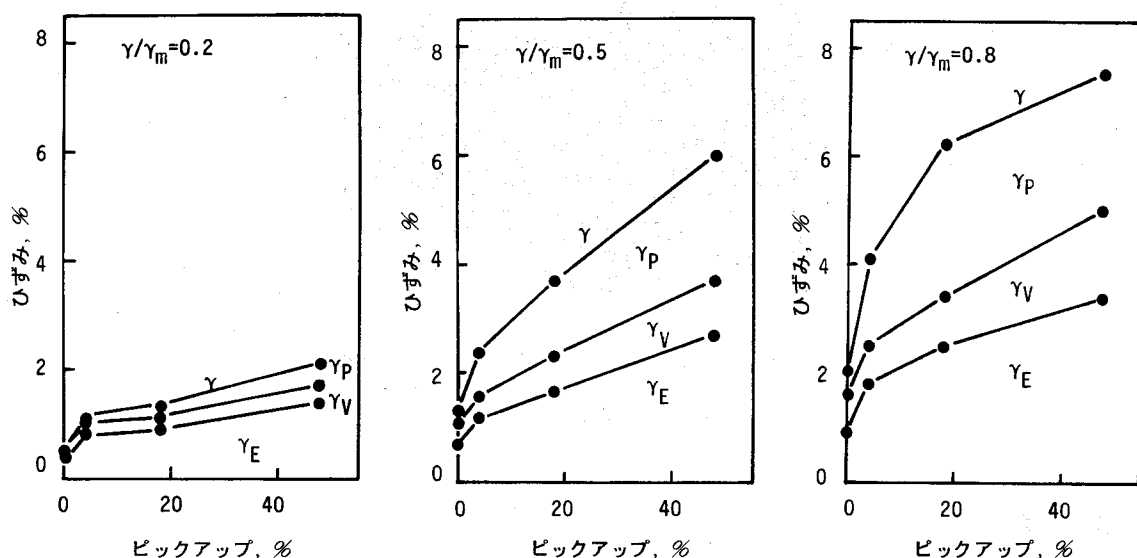


図8-5 各変形比におけるひずみ成分に及ぼすピックアップの影響

し、更に変形比が大きくなると(0.8) $r_P$ の増大の寄与が顕著になることが知られる。

以上の結果を含浸シートの内部構造と関連して考察すると次のようになる。すなわち、紙は繊維間結合(水素結合)により固定された繊維ネットワーク構造をもち、紙の強度はこの繊維間結合および単繊維強度により発現されると考えられている。ラテックス含浸により、その力学的性質(強度、伸び)がかなり変化するのは、このような基本構造に変化の生じたことを



予想させる。すなわち、前節で明らかにしたように、含浸によりエラストマーは繊維間結合点周辺に集中して結合点を補強するが、これは瞬間回復ひずみの増大に寄与するであろう。またピックアップの増大に伴い繊維間結合点周辺および繊維近接部分をほぼ埋め尽くしたエラストマーは、引張に際してひずみをよく吸収し、さらに引張時の繊維相互の動きを滑らかにしてシートの破断を遅らせるように作用すると考えられ、これらが含浸シートにおける永久ひずみの増大をもたらすと推定される。なお図8-6は、沱紙を原紙としたピックアップ48%の含浸シートにおける引張破断部分のSEM写真であるが、繊維近接部分でのエラストマーの伸びなど、破断に際してのエラストマーの挙動の一端が知られる。

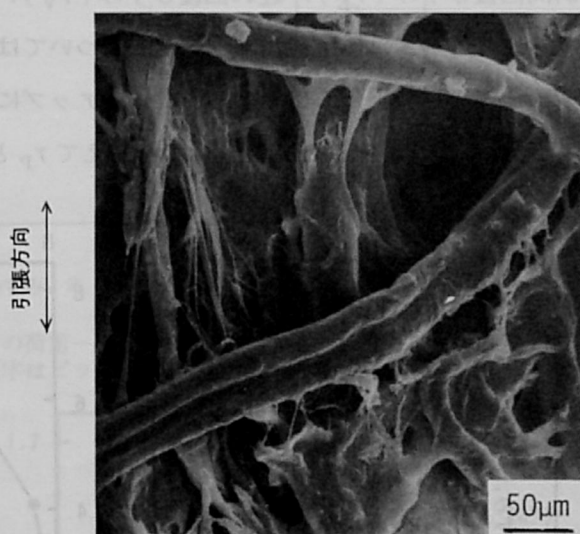


図8-6 含浸シートの引張破断部分のSEM観察  
(ピックアップ 48%, 引張速度 1  
cm/min, 破断ひずみ 15%)

### 8.3 要 約

ラテックス含浸シートの実用的性質を検討して次のような結論を得た。含浸に際してエラストマーは原紙の空隙内に保持されるため、シートの厚さおよび体積はあまり変化せず、ピックアップが増加すると空隙率は減少し、密度は増大する。

含浸シートの透気性はピックアップが増加すると若干低下するが、これは主に空隙の相互連絡性の程度が減少したことに基因すると考えられる。

含浸シートの実用的な力学的性質(引張り・引き裂き・耐折の各強さ)はピックアップとともに増加し、特にピックアップ15%前後での増加は著しい。

含浸によりシートは粘り強くなる。すなわち、大きな荷重に耐えかつ大きな伸びを示すが、これには永久ひずみ（塑性変形）、遅れ回復ひずみが大きく寄与することが認められた。

## 第 9 節 含浸シートの動力学的性質

前節の後半では、静的方法により含浸シートの力学的性質を検討したが、本節では動的測定法によるそれを述べる。動的方法はポリマー材料に特に有効とされており<sup>68)</sup>、ポリマーを構成成分とする複合材料の場合にも同様に有効と考えられている<sup>66)</sup>。すなわち、動的方法によれば動的弾性率、力学的減衰の温度依存性や周波数依存性が知られるが、これは材料の粘弾性的性質を解明するのに極めて重要であり、これから実用的に重要な力学的性質が予測される。さらに、ポリマーの性質がそのガラス転移温度を境に急変することを利用して、ポリマーがその力学的性質に与える影響、あるいは内部構造と力学的性質との関連についての知見も得ることができる<sup>29), 126)</sup>。

### 9.1 動力学的性質の測定法

戸紙を原紙とする含浸シートおよびエラストマーフィルムの動力学的性質（貯蔵弾性率、損失弾性率、損失正切）は非共振強制振動型の動的粘弾性測定装置（岩本製作所製粘弾性スペクトロメーター）を用いて測定した。測定周波数は、通常 10 Hz としたが、周波数依存性の測定に際しては 1 ~ 100 Hz の間で変化させた。また、測定温度範囲は - 80 °C ~ + 80 °C である。ただし、含浸シートでの初期ひずみ量は、エラストマーがガラス状を示す温度域で約 0.07 %、転移温度域およびゴム状を示す温度域で約 0.15 % とし、動的ひずみ量はそれぞれの温度域で約 0.04 % および約 0.08 % とした。エラストマーフィルムの場合各ひずみ量を大きくしたが、いずれも線型性を示す範囲<sup>123)</sup>内とした。なお、試片寸法は長さ 60 mm（抄紙方向）、スパン長 50 mm、幅 4.5 mm であり、十分乾燥した後、乾燥窒素気流の下で測定した。

### 9.2 動力学的性質の温度および周波数依存性

温度依存性：—含浸シートの貯蔵弾性率 ( $E'$ )、損失弾性率 ( $E''$ ) および損失正切 ( $\tan \delta$ ) の温度依存性を、エラストマーフィルムおよびコントロールシートのそれらと併せて図 9-1 に示す。これらはいずれもほぼ絶乾状態での測定結果であり、温度の上昇に伴う含水率の変化がその動力学的性質に与える影響を考慮する必要のないことを付言しておきたい。

コントロールシートの  $E'$ 、 $E''$  および  $\tan \delta$  は温度の上昇に伴いやや減少するが、その程度はあまり小さくなく、測定温度域における平均値として  $E'$  は約  $1.5 \times 10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup> (約 1.5 GPa)、 $E''$  は約  $5.0 \times 10^8$  dyn/cm<sup>2</sup> (約 50 MPa)、 $\tan \delta$  は約 0.03 である。一方、エラストマーフィ

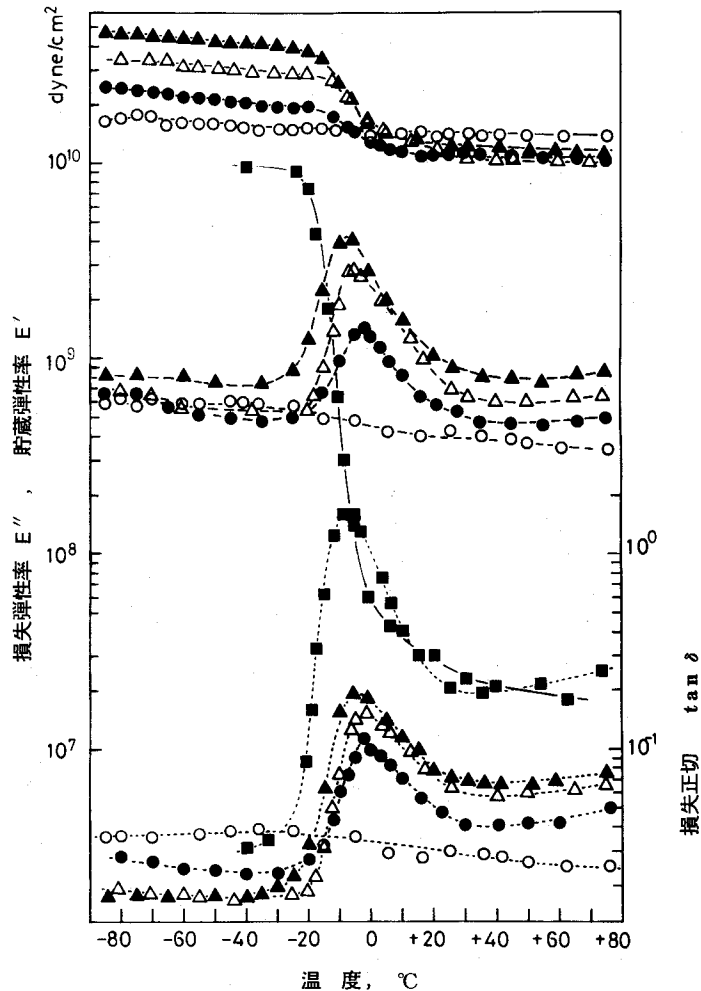


図 9-1 含浸シートとエラストマーの貯蔵弾性率(実線), 損失弾性率(破線) および損失正切(点線)の温度依存性  
測定周波数 10Hz, ○: コントロールシート, ●: ピックアップ 5%, △: ピックアップ 18%, ▲: ピックアップ 49%, ■: エラストマーフィルム

ルムの  $E'$  および  $\tan \delta$  の温度依存性は典型的な無定形ポリマーのそれを示す。すなわち, 約  $-20^{\circ}\text{C}$  から  $+15^{\circ}\text{C}$  の比較的狭い温度域で,  $E'$  は約  $1 \times 10^{10}$  から約  $3 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$  (約 1 GPa から約 3 MPa) へと急激に減少し, 同時に  $\tan \delta$  は鋭いピークを示す。したがってこのエラストマーでは, 約  $-20^{\circ}\text{C}$  以下がガラス状域, 約  $-20^{\circ}\text{C} \sim +15^{\circ}\text{C}$  が転移域, 約  $15^{\circ}\text{C}$  以上がゴム状域と考えられる。含浸シートの  $E'$  はエラストマーとほぼ同じ温度域 ( $-20^{\circ}\text{C} \sim +15^{\circ}\text{C}$ ) で顕著に減少し, 同時に  $E''$  および  $\tan \delta$  にピークが現われる。これらの結果は, 含浸シートの動力学的性質の温度による変化がシート内のエラストマーに基因し, またピックアップと

ともに大きくなることを示している。

周波数依存性：一般に、ポリマーの力学的性質は温度とともに周波数（または時間）によって変化し、温度と周波数（または時間）の間で相互変換が可能である。ポリマーを一成分とする複合材料においてもこの周波数（時間）－温度換算則の適用が可能と考えられており<sup>59)</sup>、本研究においてもこの点に関し若干の検討を加えた。

図9-2は、沱紙を原紙とするピックアップ18%の含浸シートを供試して、その $-18^{\circ}\text{C}$  ( $255\text{ K}$ ) から $+36^{\circ}\text{C}$  ( $309\text{ K}$ ) にわたる間の $E'$ の周波数による変化を測定した結果を示す。

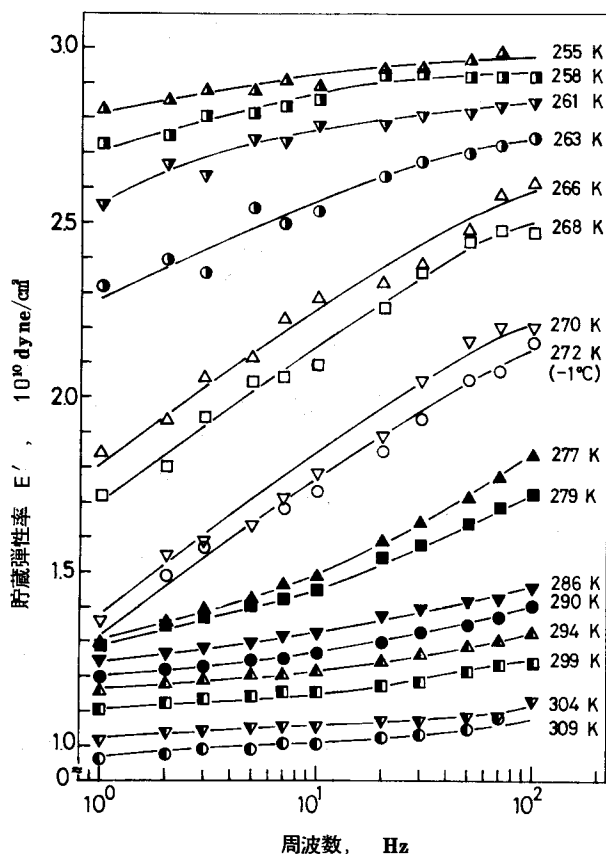


図9-2 含浸シートの各温度における貯蔵弾性率の周波数依存性  
(ピックアップ 18%)

周波数による $E'$ の変化はあまり大きくないが、普通の無定形ポリマーの $E'$ の周波数変化<sup>123)</sup>に類似した曲線群が得られた。これら曲線を周波数軸に沿ってずらせば各曲線は重なり合い、本研究に供試した含浸シートにおいても周波数（時間）－温度の換算則が成立することを示すが、図9-3は基準温度を $21^{\circ}\text{C}$ とした場合の $E'$ の合成曲線である。この曲線から $10^{-1} \sim 10^9$

Hzにわたる  $E'$  の値が予測され、 $10^3 \sim 10^5$  Hz での  $E'$  の増大傾向の大きいことが知られる。

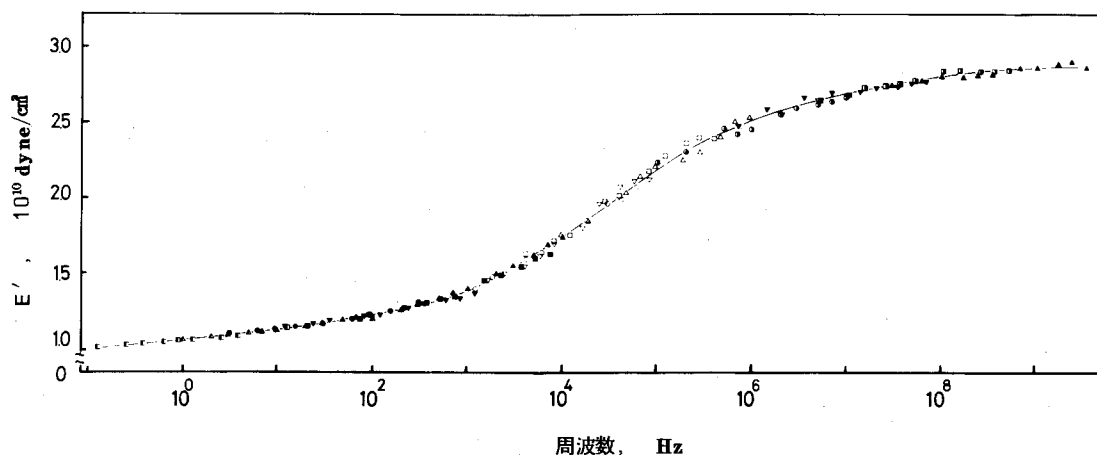


図9-3 含浸シート（ピックアップ 18%）の貯蔵弾性率の合成曲線  
基準温度 21℃

### 9.3 含浸シートの動的弾性率へのエラストマーの寄与

エラストマーがゴム状を示す温度域では、含浸シートの  $E'$  はコントロールシートの  $E'$  よりやや小さい。このことは、エラストマーの  $E'$  がコントロールシートの  $E'$  と比べて非常に小さく無視しうる程度であることから、この温度域での含浸シートの  $E'$  がシート内の繊維成分の  $E'$  を示すと考えれば、ラテックス含浸により繊維成分の  $E'$  が若干減少したと解すべきであろう。なお、静的な測定法からであるが、Robertson<sup>109)</sup> はラテックス含浸に伴う紙のヤング率の低下を報告しており、前節の研究においても同様の結果を得ている。ラテックス含浸に際して繊維-繊維結合の一部が繊維-エラストマー-繊維結合に置き換ったことが考えられるが、Robertson<sup>109)</sup> も同様の考えを示している。

一方、エラストマーがガラス状を示す温度域では、エラストマーの  $E'$  がコントロールシートの  $E'$  と大きく相違しないため、繊維成分とエラストマーの  $E'$  が力学的に複合したものとして含浸シートの  $E'$  を検討する必要がある。いま、これら両成分は明確な独立相を作って含浸シートを構成しており、これらが並列的に力を伝え、かつこれらの間に相互作用がないとすれば、下記のような混合則を用いて、各成分の  $E'$  の値から、複合物、すなわち含浸シートの  $E'$  が計算できる<sup>49)</sup>。

$$E_c'^n = E_f'^n v_f + E_p'^n v_p \quad (9-1)$$

ここで $v$ は含浸シート全体積中に占める各成分の体積分率(表8-2参照), また添字 $c$ ,  $f$ および $p$ はそれぞれ含浸シート, 繊維成分およびエラストマーであり,  $n$ は並列結合構成では1である。ただし上述の結果を考慮し,  $E'_f$ にはゴム状域での含浸シートの $E'$ を繊維体積分率で割った値を用い,  $E'_p$ は各温度におけるエラストマーの $E'$ の値をそのまま使用した。温度域 $-40^{\circ}\text{C}\sim+40^{\circ}\text{C}$ における各含浸シートの $E'$ の計算値の比較を図9-4に示す。いずれの含

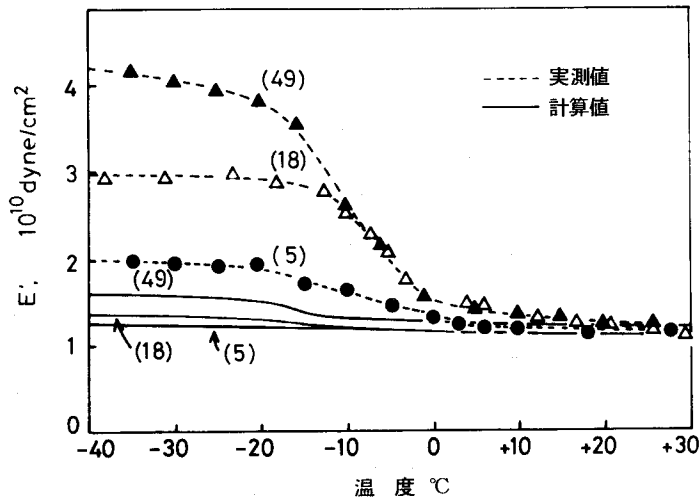


図9-4 含浸シートの $E'$ の温度依存性, 混合則(並列結合構成)による計算値と実測値の比較  
(かっこ内の数字はピックアップを示す)

浸シートにおいても計算値は実測値より小さく, またその差はピックアップの増加とともに大きくなる。この原因は明らかでないが, 少なくとも繊維, エラストマー両成分間に相互作用があることを示すと考えられる。

なお,  $E'$ の実測値が混合則(並列結合構成)からの計算値より大きい値を示す例は, ポリエチレン(PE)をカプセルコートした紙<sup>32)</sup>, PEやポリメタクリル酸メチル(PMMA)フィルムを紙に熱圧入させた紙<sup>96)</sup>, さらにポリマー含浸木材においてもみられる<sup>2)</sup>。これらの場合,  $E'$ の実測値が計算値より大きい値を示す主な原因として, 紙-ポリマー複合物ではポリマーが繊維間結合を強化すること, また, 木材-ポリマー複合物ではポリマーによる木材実質内部の欠陥・非晶部分の補強<sup>2)</sup>などが考えられている。

さらに, 同様の実験結果を実用的に整理する目的で, 上述の混合則(並列結合構成)を修正した下記の実験式<sup>86)</sup>が用いられることもある<sup>96)</sup>。

$$E'_c = KE'_f v_f + E'_p v_p \quad (9-2)$$

ここで $K$ は繊維強化効率係数である。 $\text{Prud'homme}^{96)}$ は、PEおよびPMMAフィルムを熱圧入させた紙における実験結果にこの実験式を適用した。繊維体積分率0～20%にわたるこれらフィルム熱圧入紙について得られた $K$ の値は、それぞれ3.4, 2.0であった。本研究での各含浸シートでの $E'$ の実測値をこの式に代入して $K$ の値を求めると、エラストマーがゴム状からガラス状に至る間、温度が低下するに伴い $K$ の値は1から増加し始め、エラストマーがほぼ明確なガラス状を示す $-30^{\circ}\text{C}$ 付近ではほぼ一定になり、ピックアップ5, 18, 49%の含浸シートでそれぞれ1.6, 2.5, 3.0であった。

#### 9.4 エラストマーのガラス転移温度のシフト

含浸シートおよびエラストマーの約 $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $+15^{\circ}\text{C}$ における $E'$ の急激な低下および $E''$ と $\tan \delta$ のピークの出現は、含浸されているエラストマー主鎖の緩和挙動、別の表現をすれば、ガラス状からゴム状への転移に基づくと考えられる。したがって、 $\tan \delta$ のピークが極大値を示す温度は含浸されているエラストマーのガラス転移温度( $T_g$ )とみなすことができる。

本実験条件下(10 Hz)において、エラストマーフィルムの $T_g$ は約 $-7^{\circ}\text{C}$ 、ピックアップ49, 18, 5%の含浸シート内のエラストマーの $T_g$ は、それぞれ約 $-6^{\circ}\text{C}$ 、約 $-2^{\circ}\text{C}$ 、約 $-2^{\circ}\text{C}$ であった。エラストマーの $T_g$ は含浸により高温側にシフトし、その程度はピックアップの小さいほど大きい。このように $T_g$ が高温側にシフトすることは、ポリマーを一方の成分とする複合物においてよく知られており、例えばPayne<sup>95)</sup>はカーボンブラック充填ゴムで約 $5^{\circ}\text{C}$ 、水町<sup>79)</sup>はポリマー含浸木材で $0 \sim 35^{\circ}\text{C}$ のシフトを見いだしている。

$T_g$ のシフトの機構などについては不明な点も多いが、多くの研究者は、ポリマーと他の物質との間に生じる相互作用が重要な役割を果たすと考えている<sup>69), 79), 148)</sup>。例えば、Yimら<sup>148)</sup>はポリマーの種類異なる一連の填料-ポリマー複合物を供試し、吸着熱から評価した填料-ポリマー相互作用エネルギーと $T_g$ のシフト量が比例することを見いだしている。なお水町ら<sup>80)</sup>は、テトラヒドロフランを溶媒とし、真空注入法により沱紙にNBRを含浸して、そこでの $T_g$ のシフトを検討した。その結果、ピックアップ9%で約 $8^{\circ}\text{C}$ のシフトを認めたが、この値は、ピックアップが5%である本研究の含浸シートでの $T_g$ のシフト値約 $5^{\circ}\text{C}$ と対比される値であろう。

#### 9.5 含浸シートの力学的減衰へのエラストマーの寄与

含浸シートの $\tan \delta$ のピーク高さあるいはピーク下面積は、ピックアップの増加に伴い増大する。 $\tan \delta$ は力学的減衰を表わすが、もし含浸シート内のすべてのエラストマーが力の伝達



に有効であり、かつ含浸シートの力学的減衰がエラストマー自体のそれと同じ機構で生ずると仮定すれば、含浸シート内のエラストマー量と  $\tan \delta$  ピーク下面積の間には以下のような混合則（並列結合構成）がほぼ成立すると考えられる<sup>85), 92)</sup>。

$$A_c = A_f v_f + A_p v_f \quad (9-3)$$

ここで  $A$  は  $\tan \delta$  のピーク下面積である。各含浸シートにおける  $\tan \delta$  ピーク下面積の実測値と計算値は表 9-1 に示すとおりである。ピックアップの小さい含浸シートでは、実測値は計算値より大きい、ピックアップが大きくなると逆に実測値は計算値より小さくなる。

ポリマーとガラス球の複合物では、それらの界面で生じる誘起応力などのため、 $\tan \delta$  ピーク下面積の実測値は混合則（並列結合構成）に基づいた計算値より大きいことが報告されている<sup>66)</sup>が、一方、ピックアップの大きい含浸シートの場合のように、実測値が計算値より小さい例はほとんど報告されていない。いずれにしても、この方面の基礎的研究は少なく、ここでは現象を指摘するとどめる。

表 9-1 含浸シートの損失正切ピーク下面積に及ぼすピックアップの影響

ピックアップ %	損 失 正 切 ピーク下面積	
	実測値 ℃	計算値 ℃
0*	0	0
5	1.5	0.8
18	2.5	2.7
49	3.4	6.7
NBR フィルム	27.1	27.1

\* コントロールシート

## 9.6 要 約

ラテックス含浸シートの動力学的性質について、その温度および周波数依存性を検討して次のような結論を得た。

周波数（時間）－温度換算則は含浸シートの動力学的性質においても適用可能であり、その結果、周波数  $10^{-1} \sim 10^9$  Hz にわたる含浸シートの動的弾性率の合成曲線を得ることができた。

エラストマーがゴム状を示す温度域における含浸シートの  $E'$  はコントロールシートの  $E'$  より低い。これは、ラテックス含浸により繊維間結合が減少し、その結果として、含浸シートの繊維成分の  $E'$  が減少したことを示すと推定した。

エラストマーがガラス状を示す温度域では、含浸シートの  $E'$  はかなり大きい値を示し、その値は、エラストマーと繊維成分それぞれの  $E'$  の値を用いて混合則（並列結合構成）から算出した値より大きい。さらに、繊維強化効率係数はピックアップの増加とともに増大し、ピックアップ 49% の含浸シートの場合 3.0 であった。

含浸されたエラストマーの  $T_g$  は高温側へシフトする傾向があり、ピックアップ 5 % のシートで約 5℃であった。これは繊維成分とエラストマー間の相互作用の存在を示唆する。

ピックアップの増加により、力学的減衰量を示す  $\tan \delta$  のピーク下面積は増大するが、その増大傾向はピックアップの増加とともに減少した。

## 第 10 節 含浸シートのクリープ破壊挙動

前節では微小変形下での力学的挙動を動的方法により検討したが、本節では大変形下における挙動、特にクリープおよびクリープ破壊挙動について検討する。前者は材料の寸法安定性に、後者はその使用寿命に関連していずれも含浸シートの重要な性質である。

### 10.1 クリープ破壊の実験法

汙紙を原紙とする含浸シートを供試したが、これは、この種の研究ではシートの地合の良否が問題となりうることを考慮したためである。

クリープ破壊時間の測定：—クリープ破壊時間は図 10-1 に示すような装置を試作して測定した。測定に際しては、試片の両端にクランプを取り付け、次いでその下部クランプと荷重を加えたロッドの上部とをピンで連結することによりクリープ破壊実験を開始した。クリープ破壊時間の記録には、周波数周期モーターに時間換算カウンターを取り付けた市販の器具（松下電工製、hour meter）を用いた。クリープ開始と同時にモーターは通算され、クリープ時間を測り始める。試片が破壊してロッドとともに落下すると、ロッドに取り付けたフランジがマイクロスイッチを押してモーターへの通電を止めるため、クリープ開始から破壊に至る時間が求まる。なお試片は、引張り強さ測定の場合と同じく幅 15 mm、スパン長 10 cm の寸法とし、20℃、51% RH のふん囲気下で調湿した後、この条件に設定した透明ポリ塩化ビニル製ケース内で測定に供した。

クリープひずみ測定：—クリープひずみ

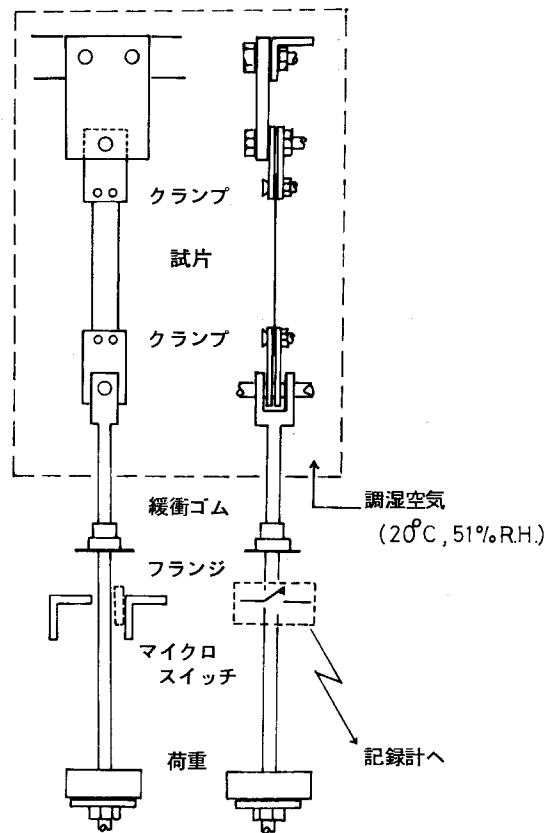


図 10-1 クリープ破壊時間測定装置

はクリープ破壊時間測定装置に付した読み取り顕微鏡で測定した。また、シート各部分の部分的なひずみを測定するため、1 cm 間隔のゲージマークを書き込んだ試片を供試し、5～10 分間隔で撮影した写真からゲージマーク間の伸びを計測した。

## 10.2 含浸シートのクリープ過程

### 10.2.1 クリープ曲線

代表例として、ピックアップ 65 % の含浸シートの、初期応力約  $8.8 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$  (約 8.5 MPa) でのクリープ曲線を図 10-2 に示す。曲線の形状は金属やポリマーで見られるものとはほぼ同じであり、図中、破線で区切ったように次の 3 段階から成り立っていると考えられる。すなわち、(1) クリープひずみ 2～3 % までの、極く短時間に生じる一次クリープ段階、(2) クリープひずみ約 7 % までの、クリープ速度が小さくかつ一定の二次クリープ段階、(3) クリープ速度がしだいに増大し、破壊に至る 3 次クリープ段階、である。これらの中で特に 2 次クリープは、その期間が長いため、クリープ破壊時間に大きく関与する。

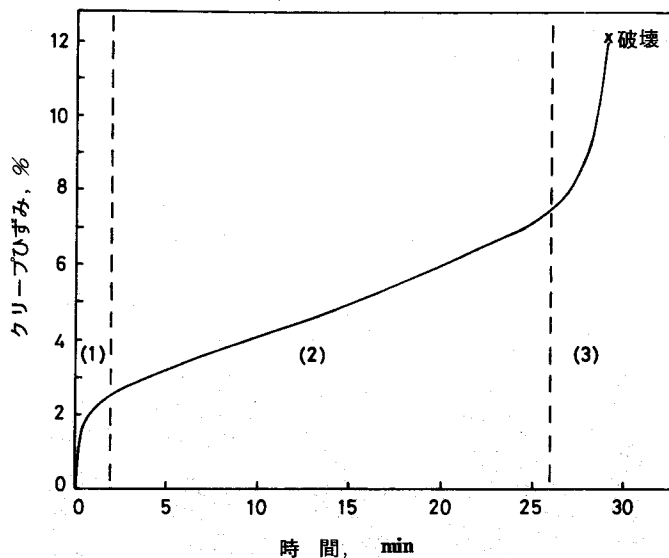


図 10-2 含浸シートの典型的なクリープ曲線。(ピックアップ 65 %)  
(1)(2)(3)はそれぞれ 1 次、2 次、3 次クリープ段階を示す。

### 10.2.2 クリープ過程およびひずみ線の発生

クリープ過程：一破壊現象は一般に不均一な現象であるが、破壊に至るまでのクリープ過程においても不均一性がみられるであろう。図 10-3 は、ピックアップ 65 % の含浸シートについて、試片の 1 cm 区間ごとの部分クリープ、全クリープ曲線 (点線)、およびその連続写真の一

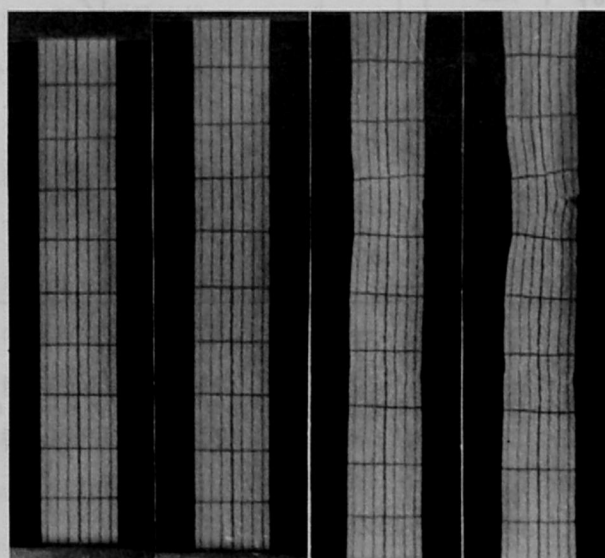
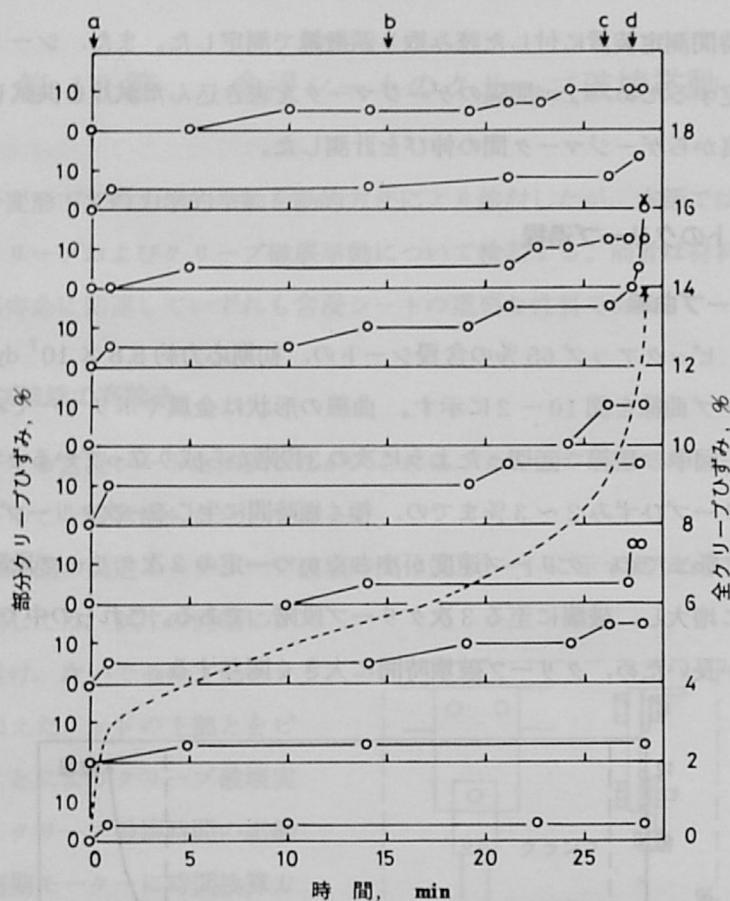


図 10-3 含浸シート (ピックアップ 65%) の部分クリープひずみ, およびその連続写真  
 (a) クリープ開始前, (b) クリープ開始後 14 分, (c) 開始後 26 分, (d) 開始後 27.5 分 (破壊前 10 秒)

部を示す。

1次クリープ段階では、ほぼ一區間おきにわずかのクリープがみられるが、この段階は瞬間弾性ひずみを含み、含浸シート全体にわたって比較的均一なクリープの生じる時と考えてよからう。しかし、2次および3次クリープ段階では、クリープ増加の傾向は各區間ごとで明らかに異なり、不均一なクリープひずみを示す。すなわち、クリープの生じない區間、徐々にクリープの生じる區間、一度顕著なクリープを示した後ほとんどクリープの生じない區間、初めは徐々に、その後顕著なクリープの生じる區間などが認められた。

なお併せて示したクリープ開始前(a)、2次クリープ段階中頃(b)、著しく不均一なクリープを示す3次クリープ段階(c)、および破壊寸前(d)の連続写真からは、顕著なクリープは含浸シートの数個所で生じていること、さらにそこでは試片幅の減少も観察できた。なお、写真(d)にみられるように、破壊寸前には試片の端に裂け目が入り、その後引きちぎられるようにして破壊するシートが多かったが、試片内部に裂け目を生じ、そこから破壊する場合もみられたことを付言しておく。

ひずみ線の発生：—クリープ破壊後の含浸シートを散乱透過光で観察すると、荷重方向に対して斜めに走行しかつある幅を有する“線”が認められ、ピックアップの大きい場合および応力の大きい場合にこの現象は顕著であった。この線は散乱透過光下で不透明であり、その走向する角度は荷重方向に対して30～60°の範囲にあることから、紙の引張り過程に観察されているひずみ線<sup>101)</sup>とほぼ同じであると思われる。

このひずみ線の発生およびその成長とクリープ過程の関係を知る目的で、クリープ途中の含浸シートを散乱透過光下で観察し、これをそのクリープ曲線とともに図10-4に示す。なお、ひずみ線が視覚的に最初認められた時点を△印で示した。ひずみ線は2次クリープ段階の中頃から後半において生じ、3次クリープ段階で顕著に現われる。その後、このひずみ線上に裂け目が入り、含浸シートはそこから破壊することが多かった。

### 10.3 クリープ破壊時間と応力の関係

通常のポリマー材料におけるクリープ破壊時間と応力の関係は、クリープ破壊過程が速度過程であると仮定して、次式で表わされることが多い<sup>13), 20)</sup>。

$$\log t_B = \log A - B\sigma \quad (10-1)$$

ここで $t_B$ はクリープ破壊時間、 $\sigma$ は応力、 $A$ および $B$ は温度に依存する定数である。Guthrie<sup>34), 38)</sup>は、手すきシートおよび含浸シートの応力-破壊時間の関係にこの式を適用し、高荷

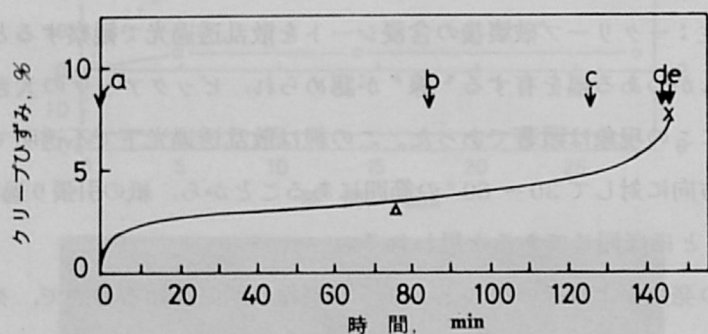
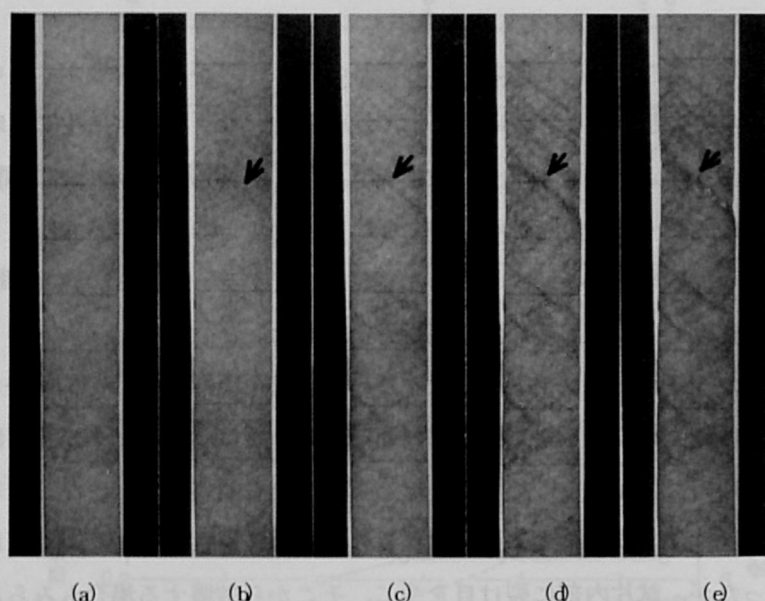


図 10-4 クリープ中に生じるひずみ線 (矢印), およびそのクリープ曲線 ピックアップ 65% (a) クリープ開始前, (b) クリープ開始後 85 分, (c) 125 分, (d) 145 分, (e) 145.8 分

重—短時間の破壊と低荷重—長時間の破壊の二つの破壊機構に分けてそれぞれの定数 (A, B) を求め, 前者の破壊機構は繊維間結合の破壊, 後者は単繊維の破壊に関連すると説明している。

本研究においてもこの観点からの検討を加えた。すなわち, 各含浸シートの破壊時間の対数を応力に対してプロットし, 各シートごとに示したのが図 10-5 であり, 一括して示したのが図 10-6 である。

コントロールシートにおいては明瞭な一つの直線関係を示し, 本実験の測定範囲内では, そのクリープ破壊が見掛け上一つの破壊機構によることを示す。

一方含浸シートにおいては, 少なくとも応力約  $8.5 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$  (8.5 MPa) 以上の高応力側では直線関係が認められ, 見掛け上, そこに一つの破壊機構があるように推定される。なお,

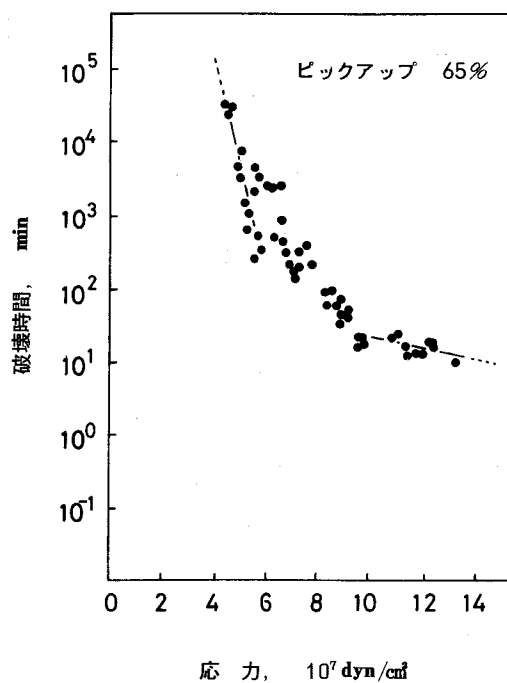
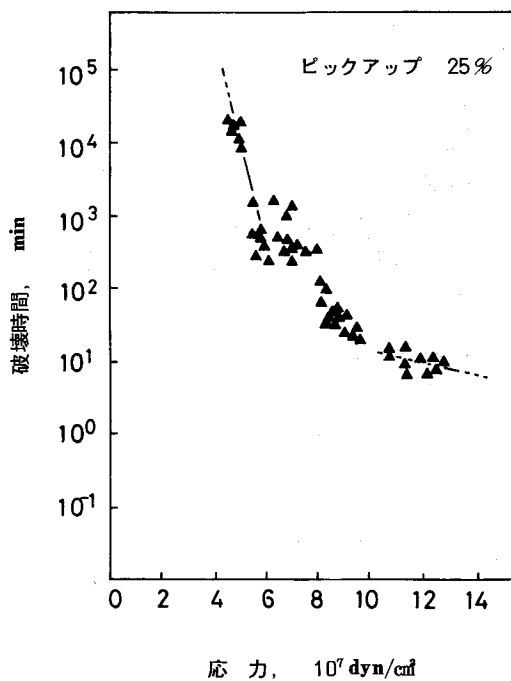
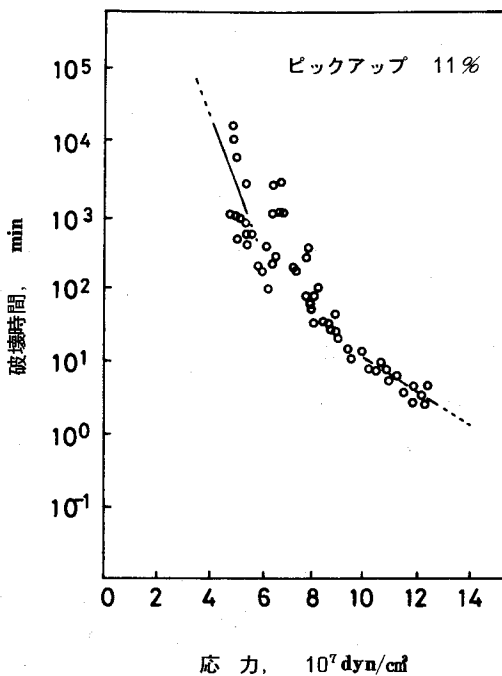
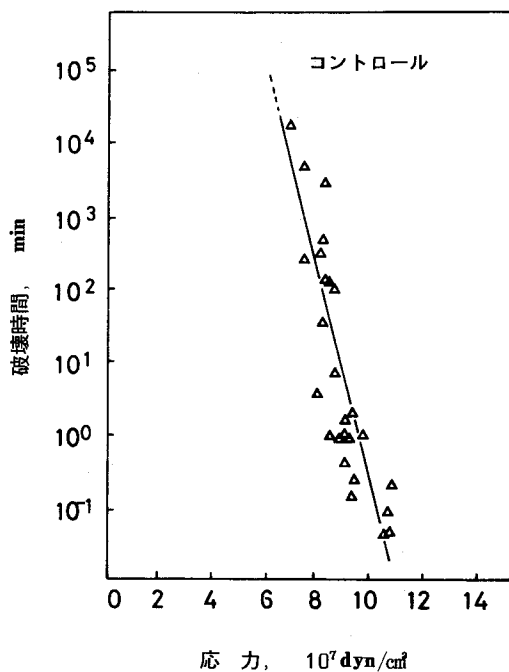


図 10-5 含浸シートのクリープ破壊時間と応力の関係 実線  
は高応力および低応力側それぞれの回帰直線



これらプロットについて最小二乗法により回帰直線を求めて図に併記した。ピックアップの増加に伴い直線はより長時間にシフトする。また直線のこう配はピックアップ 25, 65%ではほぼ同じであるが, 11%のそれはやや大きい。

他方低応力-長時間側, すなわち, 応力約  $4 \sim 7 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$  (約  $4 \sim 7 \text{ MPa}$ ) でのクリープ破壊のプロットは, 各含浸シートともばらつきが大きく, これらプロットを表わす直線関係は明瞭でない。ただし, 極端な低応力側では一つの破壊機構による破壊が生じていると考えられるので, この低応力側のプロットについても最小二乗法により回帰直線を求め, これを図に併記した。この領域ではピックアップによる差はあまり明確ではないが, いずれの含浸シートもそのこう配はコントロールシートのそれに近く, かつコントロールシートより低応力側に位置する。

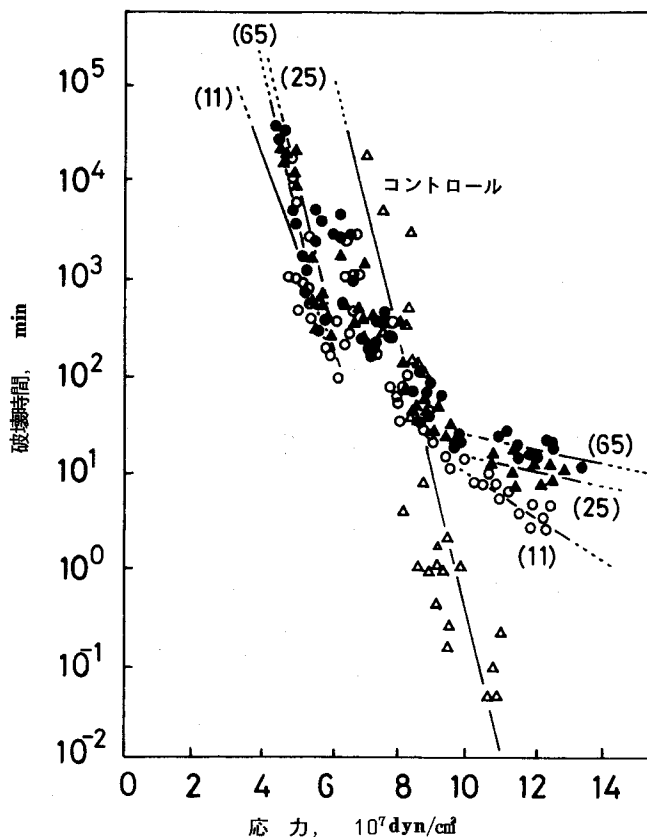


図 10-6 含浸シートのクリープ破壊時間と応力の関係  
 $\triangle$ : コントロールシート,  $\circ$ : ピックアップ 11%,  $\blacktriangle$ : ピックアップ 25%,  $\bullet$ : ピックアップ 65%

原紙、エストラマーの種類、さらにピックアップが異なるにもかかわらず、以上の結果は Guthrie ら<sup>38)</sup>の結果と一致する点が多い。すなわち、いずれの含浸シートも、そのクリープ破壊時間の対数と応力の関係は一つの直線関係で表わし得ず、高応力-短時間破壊と低応力-長時間破壊に分けると、おのおのについてほぼ直線関係が成立すると考えられる。ただし本研究の結果においては、これらの破壊領域の間に遷移域があると考えられ、これがプロットのばらつきを大きくしているように思われる。さらに、低応力-長時間破壊では、含浸シートのクリープ破壊時間はコントロールシートのそれより短く、かつピックアップの影響はあまりみられない。一方、高応力-短時間破壊では、含浸シートのクリープ破壊時間はコントロールシートのそれより長く、かつピックアップの大きいほどクリープ破壊時間が長くなるようである。以上の結果は、ラテックス含浸シートの使用が高応力-短時間側で一般に有用であることを示唆する。

#### 10.4 要 約

ラテックス含浸シートのクリープ破壊挙動を連続写真で観察する一方、クリープ破壊時間と応力の関係を検討して次のような結論を得た。

含浸シートは、明瞭な1次・2次・3次クリープ段階を経たのち破壊に至る。

含浸シートのクリープひずみは2次クリープ段階から明瞭に不均一になり、クリープの生じない部分、一度顕著なクリープを示した後ほとんどクリープの生じない部分、初めは徐々にその後顕著なクリープを示す部分などが認められ、また顕著なクリープを示す部分では試片幅が狭くなる現象も観察された。

2次クリープ段階の中頃から後半において、含浸シートに“ひずみ線”が生じる。クリープひずみの増大に伴い、このひずみ線は含浸シート全体にかつ明瞭に現われ、さらに破壊裂け目の発生につながる事が認められた。

クリープ破壊時間と応力の関係は基本的にはGuthrieらの結果に類似する。すなわち、低応力-長時間破壊では、いずれの含浸シートのクリープ破壊時間もコントロールシートのそれより短く、他方、高応力-短時間破壊領域では、逆にいずれの含浸シートの破壊時間もコントロールシートのそれより長く、かつピックアップの大きいほど破壊時間は長くなる。

## 第 11 節 含浸による紙の透明化

含浸処理によりエラストマーが原紙の比較的微細な空隙を優先的に埋めることは第 7 節で詳しく述べたが、このことは含浸シートの光透過性を向上させるべく寄与することを示唆する。さて透明紙は、現在、(1) 叩解、カレンダー掛けなどの物理的処理、(2) ラテックス含浸、(3) 化学処理による木材パルプ繊維のゲル化、その他化学的変成などによって製造されている<sup>82)</sup>。これらのうち、(1)または(2)の方法はコピーマスター、複写紙など一般的な透明紙の製造に、(3)の方法はパーチメント紙、葉包紙など特殊な用途をもつ透明紙の製造に利用されている。特に、(2)の含浸法は、紙の特長を損わず、比較的厚手の透明紙を製造しうる点に特徴があるとされている。

本節では、実験室的に調製した含浸シートを供試し、坪量、叩解度の異なる手すきシートと対比することにより、上に述べた(1)、(2)法による透明化のそれぞれの特徴、およびシートの光学的性質と空隙構造の関係に若干の検討を加える。

### 11.1 含浸シートの調製法

本節の目的からすると、含浸原紙はある程度の不透明性をもち、かつかさ高で多くの含浸剤を保持できることが望ましい。このため本節でも、第 I 章で用いた針葉樹さらしクラフトパルプ（未叩解）から調製した手すきシート（湿圧  $0.5 \text{ kg/cm}^2$ 、坪量 約  $60 \text{ g/m}^2$ ）を原紙として使用した。一方、含浸剤ラテックスについてはその光学的性質が結果に大きく影響する場合もあり得よう。すなわち、後に詳しく述べるように、繊維－エラストマー界面での光の反射・散乱能は両者の屈折率の差に依存し、エラストマーのそれが繊維のそれに近づくと急に小さくなる。したがって、繊維に近い屈折率をもつエラストマーの使用が望ましい<sup>138)</sup>。ただし、第 6～10 節で使用したエラストマーの屈折率は 1.52 であり、セルロースのそれ（平均 1.56<sup>44)</sup>）に近かったので、本節でも同じ NBR ラテックスを含浸剤とした。含浸シート調製法は、本章の試料調製法（p. 58）とほぼ同じであるが、ピックアップの大きい含浸シートを得るため、含浸剤の圧搾法のみ次のように変更した。すなわち、含浸剤浴中で保持した湿シートをあらかじめ浴中に沈めておいた汙紙上にすくい上げ、その上に別の汙紙を重ね、標準手すきシート作成用のコーチロール（質量 13 kg、直径 102 mm）を 1 回または 2 回通過させた後、自然乾燥、さらに熱処理（ $105^\circ\text{C}$ 、10 分間）を行った。

また、含浸シートの一部には、その透明性を向上させる目的で熱圧処理を施したが、その条

件は、予備実験の結果を参考にして温度 118℃、圧縮圧力約 100 kg/cm<sup>2</sup> (約 9.8 MPa)、圧縮時間 10 分とした。

なお、必要に応じ、上記パルプから調製した手すきシートも併せ供試した。

## 11.2 透明性の評価および光学的性質の測定法

### 11.2.1 透明性の評価

紙の透明性は透過した光の量を測定することにより評価される。ただし、透過光は入射光に平行な平行透過光と散乱透過光から成り、これらを区別するか否かにより評価法も次のように分けられる<sup>16), 145)</sup>。

全透過率は入射光量に対する全透過光量の比と定義され、結果は百分率で表示する。この値は、例えば印刷した紙の上に透明紙を重ねると黒色の印刷面がやや灰色がかって見えるが、その程度と相関するもので、透明性の大きく異なる試料の評価に適當である。

透明度比<sup>128)</sup>は全透過光量に対する平行透過光量の比と定義される。この値は、前述と同様印刷した紙の上に透明紙を重ね、次いで透明紙を印刷紙から離していくと、ある距離で文字の周囲がぼやけて判読できなくなるが、この時の距離と相関するものであり、視感的透明性と比較的よく一致する。なお、紙についての結果であるが、全透過率約 70% までは、透明度比は全透過率にほぼ比例して増大するが、それ以上では指数関数的に増大することが知られている<sup>116)</sup>。

ここで、含浸シートにおける光の挙動を考えよう。シートに入射した光は反射、透過あるいは吸収される。繊維表面上に付着したエラストマーおよび繊維壁の微少部分が光学的に均一とすると、ここでは光の反射・散乱は起らず、その一部が吸収されるだけである。エラストマーの屈折率はセルロースのそれに近く、空気のそれとはかなりの差がある。したがって、反射・散乱される光の量は空気-エラストマーおよび空気-繊維界面で多く、繊維-エラストマー界面では極めて少ないと考えられる。ただし、後者では光の進行方向が若干変化すると予想される。このように考えると、本節のようなピックアップを変えての研究では、透明性を全透過率で評価するのが適當であろう。なお、透明化に適した含浸剤の検索などの研究には透明度比の測定は欠かせないと考えられる<sup>138)</sup>。

### 11.2.2 光学的性質の測定法

光学量は反射率測定から求めた。すなわち、積分球を付した分光光度計(島津MPS-50 L)を用いて、可視領域における分光反射率曲線を実測し、これを、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 表色法の視感反射

率に換算して、試料の反射率とした。なお、測定は黒色板で裏あてした試片1枚の反射率( $R_0$ )および反射率80%の白色板で裏あてした試片1枚の反射率( $R_{0.80}$ )について行った。

光学的性質は反射率 $R_0$ 、 $R_{0.80}$ の値を用いて、下記の関係式より算出した。

1) ブライトネス ( $R_\infty$ )<sup>47)</sup>

$$R_\infty = \left( \frac{b - \sqrt{b^2 - 4}}{2} \right) \quad (11-1)$$

ただし、 $b = (R_0 + 0.80 - R_{0.80} (1 - 0.80 R_0)) / 0.80 R_0$

ブライトネスは試料を無限大厚重ね合せたときの反射率であるが、透明性の大きいシートの場合、実測不可能であったので上式を用いて算出した。

2) 印刷不透明度 ( $R_0 / R_\infty$ )

3) 散乱能 ( $SX$ )<sup>110)</sup> ただし、 $S$ は散乱係数、 $X$ は坪量である。

$$SX = \frac{1}{\log e} \frac{R_\infty}{(1 - R_\infty^2)} \log \frac{R_\infty (1 - R_0 R_\infty)}{(R_\infty - R_0)} \quad (11-2)$$

4) 吸収能 ( $KX$ )、ただし $K$ は吸収係数である。

$$KX = \frac{1}{2 \log e} \frac{(1 - R_\infty)}{(1 + R_\infty)} \log \frac{R_\infty (1 - R_0 R_\infty)}{(R_\infty - R_0)} \quad (11-3)$$

5) 全透過率 ( $T$ )<sup>136)</sup>

$$T = \left( \frac{(R_{0.80} - R_0)(1 - 0.80 R_0)}{0.80} \right)^{1/2} \quad (11-4)$$

### 11.3 含浸シートおよび含浸・熱圧シートの光学的性質

含浸シートおよび含浸・熱圧シートの光学的性質を一括して図11-1に示す。ブライトネス( $R_\infty$ )はピックアップの増加に伴いやや減少する傾向にあるが、この傾向は熱圧処理により顕著になる。印刷不透明度( $R_0 / R_\infty$ )もブライトネスと類似の傾向にあるが、ピックアップ48%以上の含浸・熱圧シートでその値は約40%となり、レベルオフする。

紙が光を散乱・吸収する能力は、通常、Kubelka-Munkの理論から誘導される散乱係数およ

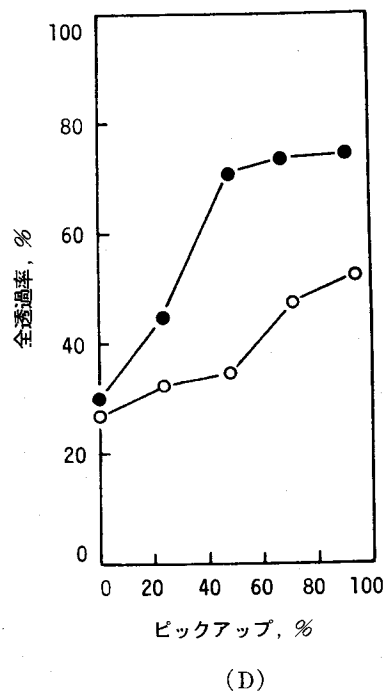
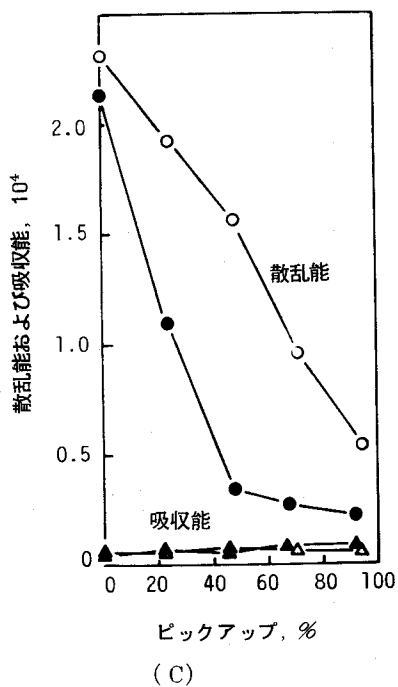
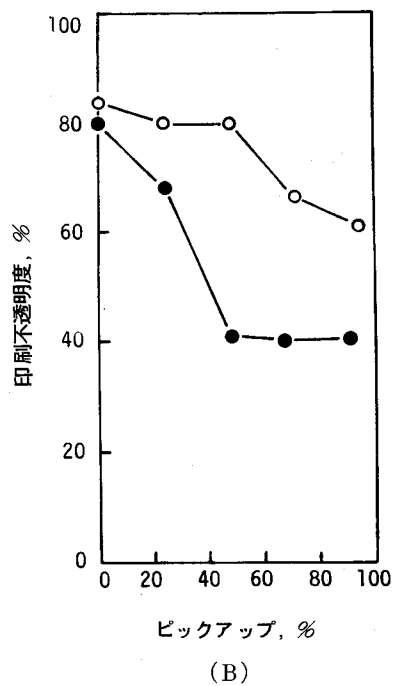
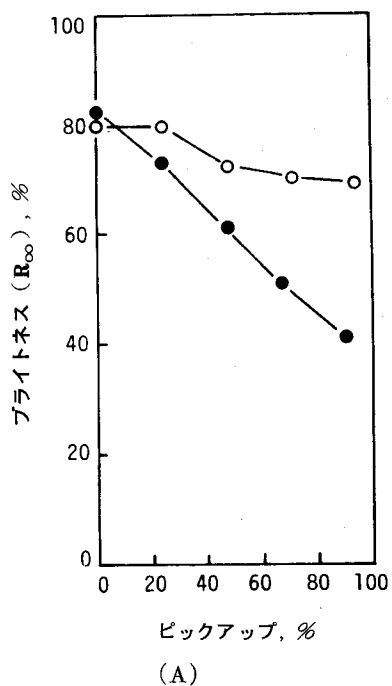


図11-1 光学的性質とピックアップの関係  
○, △: 含浸シート, ●, ▲: 含浸-熱圧シート

び吸収係数として、坪量に関係しない数値で表示される<sup>104), 121)</sup>。本節では、個々の試片1枚の透明性を取り扱うので、式(11-2)、(11-3)で定義される散乱能および吸収能を用いて、試片1枚が光を散乱あるいは吸収する能力として表示した(図11-1, C)。なお、散乱能は、主として付着したエラストマーまたは繊維と空気との界面の面積、すなわち、シートの内部表面積に依存する量と考えられる。散乱能はピックアップの増加に伴い顕著に低下し、さらに熱圧処理が加わることによりいっそう顕著に低下する。他方吸収能は、通常、試料各成分の構成比率に依存する<sup>16)</sup>が、含浸、さらに熱圧処理にもかかわらずほぼ一定の値を示す。ただし、ピックアップの大きい含浸-熱圧シートで若干増加する傾向を示す。また、吸収能の値は散乱能のそれより1~2オーダー低く、含浸シートに入射した光のほとんどが散乱あるいは透過され、ごくわずかの光が吸収されることを示唆している。含浸および含浸-熱圧シートが吸収する光の量、すなわち入射光量を100(%)として、これから反射率( $R_0$ )および全透過率(T)を差し引いた値は各シートとも約5%であった。なお、エラストマーフィルムの散乱能および吸収能の実測値は、それぞれ0.0124および0.00086であり、コントロールシートのそれらに比較して極めて小さく、その影響はほぼ無視できる。

全透過率はピックアップの増加に伴い徐々に増大するが、この傾向は熱圧処理により顕著になる。ただし、ピックアップ48%以上の含浸-熱圧シートでその値は約70数%となり、レベルオフする。なお、含浸シートの光吸収率がピックアップおよび熱圧処理の有無にかかわらずほぼ一定の値(約5%)を示すことから、ピックアップに対する全透過率と(95-印刷不透明度)%の関係は類似する(図11-1, B, D参照)。

さて、紙の透明化には、含浸および含浸-熱圧処理によるほか、木材パルプ繊維の高度な叩解による方法のあることはすでに述べた。図11-2は、含浸および含浸-熱圧シートに加えて、未叩解およびPFIミルで高度に叩解したパルプから調製した坪量の異なる一連の手すきシートにおける、全透過率と坪量の関係を示したものである。これより含浸による透明化と叩解による透明化の差異の一端が知られる。すなわち、かなりの程度(CSF, 55 ml)にまで叩解しても同一坪量での全透過率は未叩解パルプからのシートのそれより15%程度向上するにすぎず、それ以上の向上には坪量を減少せざるを得ないことが示される。一方、含浸あるいは含浸-熱圧処理による透明化ではかなりの坪量、例えば60 g/m<sup>2</sup>の原紙を全透過率約70%程度まで透明化し得ることを示す。なお、参考として市販の透明紙の全透過率を測定したが、グラシン紙(坪量, 31 g/m<sup>2</sup>)で75%, 含浸型透明紙(坪量, 58 g/m<sup>2</sup>)で47%であった。

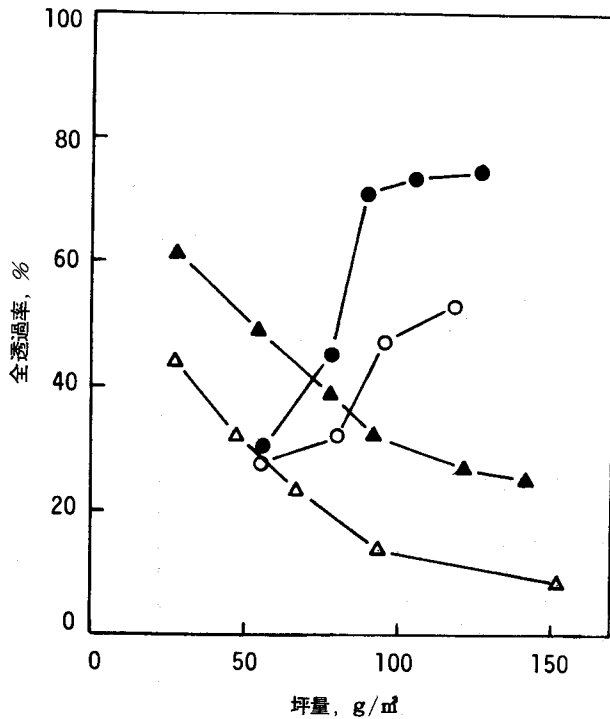


図 11-2 各種シートの全透過率と坪量の関係 ○：含浸シート，  
●：含浸-熱圧シート，△：手すきシート（未叩解），  
▲：手すきシート（高度に叩解）

#### 11.4 透明性と空隙構造の関係

含浸および含浸-熱圧シートの全透過率と空隙率の関係を図 11-3 に示す。なお、全透過率はシートの表面状態とも関連するので、ここでの空隙率はマイクロメーターで測定したシート厚さから算出した。またかっこ内の数字はピックアップである。熱圧処理により空隙率は顕著に減少し、含浸シートではこれとともに全透過率は著しく増大するが、コントロールシートではほとんど増大しない。このことは、熱圧処理による空隙構造の変化が含浸シートとコントロールシートで異なることを示すと考えられる。

叩解、含浸および含浸-熱圧処理によって空隙容積を減少させる場合、それらの空隙構造がどのように変化し、またそれが透明性とどのように関連するかを知る目的で以下のような検討を加えた。すなわち、空隙容積が相互に近似する手すきシート、熱圧-コントロールシート、含浸シートおよび含浸-熱圧シートを選び、それらの空隙構造を水銀圧入法で検討して全透過率と比較した。ただし、全透過率はシート 1 枚ごとに測定されたが、シートの厚さはそれぞれ異なり（表 11-1 参照）、したがって同じ空隙率で比較するにしてもこのことを考慮に入れる



必要があり、このために単位面積当たりの空隙容積で示したが、これらの関係は下記にみられるとおりである。

$$\frac{\text{cm}^3 \text{ (空隙容積)}}{\text{m}^2 \text{ (面積)}} = \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3} \times m$$

$$= (\text{空隙率}(\%) \times 10^4)$$

$$\times (\text{厚さ}(\mu\text{m}) \times 10^{-6})$$

$$(11-5)$$

表 11-1 はこれらシートの基礎的性質、全空隙容積および全透過率を示し、図 11-4 は圧入圧力 700 kg/cm<sup>2</sup> (69 MPa) でシートの空隙のすべてが水銀で満たされたと仮定し、この時の空隙容積をゼロとして、結果を高圧力側からの圧入圧力-残存空隙累積容積 (cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>) 曲線で示したものである。なお、横軸は圧入圧力の換算直径を等間隔で目盛った。

さて、熱圧処理に際し、エストラマーの流動などにより、含浸シートの空隙構造がかなり変化することが知られるが、ここでは透明化に寄与すると考えられる換算直径数  $\mu\text{m}$  以下の領域を主にして検討する。

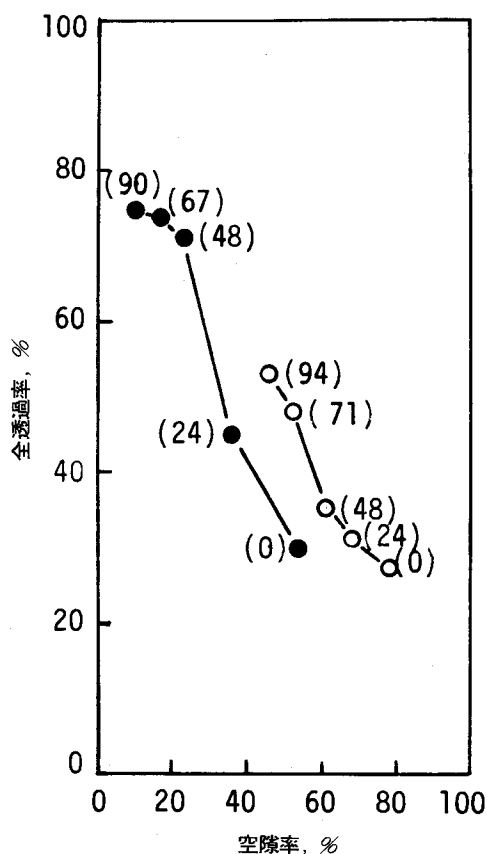


図 11-3 含浸シートおよび含浸-熱圧シートの全透過率と空隙率の関係  
○：含浸シート，●：含浸-熱圧シート（カッコ内の数字はピックアップを示す）

表 11-1 各シートの基礎的性質、全空隙容積および全透過率

シンボル	試料	坪量 g/m <sup>2</sup>	厚さ $\mu\text{m}$	空隙率 %	全空隙容積 cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup>	全透過率 %
△	熱圧コントロールシート	56	66	38	25	30
▲	手すきシート, PFI ミル回転指数 1,000	58	63	38	24	38
○	含浸シート, ピックアップ 71 %	95	90	31	28	48
●	含浸-熱圧シート, ピックアップ 24 %	77	74	31	23	45

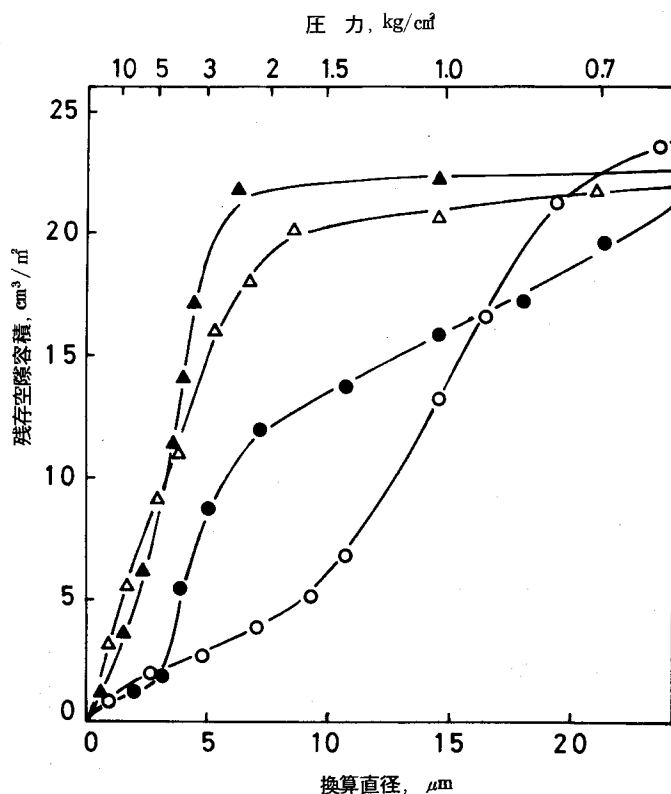


図 11-4 各シートの水銀圧入-残存空隙累積容積曲線  
○, ●, △, ▲: 表 11-1 に同じ

まず、熱圧コントロールシートおよび叩解パルプからの手すきシートの組と、含浸シートおよび含浸-熱圧シートの組に分けて考察してみよう。前の組において換算直径  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  以下の空隙容積はかなり多いが、このことがこの組の小さい全透過率の原因になっていると考えられる。すなわち、粒子の散乱能は一般に粒径  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  以下で顕著に大きくなり、入射光の波長の約  $1/2$  で極大に達することが報告されており<sup>11), 43)</sup>、空隙についてもこのような関係が成立すると予想されるからである。したがって、手すきシートの全透過率が熱圧コントロールシートのそれより大きいことも、おそらく、前者における換算直径  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  以下の空隙容積のより少ないことに基因すると考えられる。

一方、含浸シートと含浸-熱圧シートの組において、含浸-熱圧シートの全透過率はピックアップが 24% であるにもかかわらず、ピックアップ 71% の含浸シートの全透過率に近いことは注目される。これは、ピックアップが小さくても熱圧処理を加えることにより換算直径  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  以下の空隙容積が減少したことによると考えられ、残存空隙累積容積曲線もこのことを示している。ただし、含浸-熱圧シートの全透過率は含浸シートのそれをやや下回るが、これは

おそらく、含浸-熱圧シートのやや大きい空隙、すなわち、換算直径約  $3 \sim 5 \mu\text{m}$  の空隙の容積が含浸シートのそれよりかなり多く、そこでの散乱能の寄与が無視できなくなったことによると推測される。なお、ここで粒径と散乱能の関係に関連して、塗工用クレーの粒径は一般に  $5 \mu\text{m}$  以下とされており、その 90% 以上は  $2 \mu\text{m}$  以下であることが必要とされていることを付言しておく。

最後に、叩解程度の異なる一連の手すきシート、ピックアップの異なる一連の含浸シートおよび含浸-熱圧シートにおける散乱能と全透過率の関係を図 11-5 に示す。各シートのプロットは同じ曲線上にのり、これらの関係はいずれのシートでも同じである。このことは、エラストマー表面での光の挙動（反射、散乱）が繊維表面でのそれに非常に近いことを示唆するが、その理論的解明については更に詳細な基礎的研究が必要であろう。

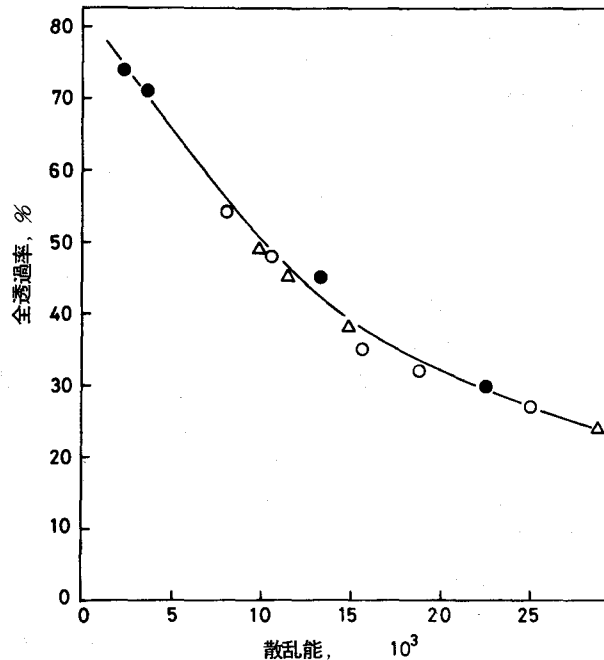


図 11-5 各種シートの全透過率と散乱能の関係  
○：含浸シート，●：含浸-熱圧シート，△：手すきシート

## 11.5 要 約

ラテックス含浸および熱圧処理による紙の透明化の特徴を検討し、さらに含浸シートおよび含浸-熱圧シートの透明性と空隙構造の関係に若干に検討を加えて次のような結論を得た。

叩解による紙の透明化には限度があり（坪量  $60 \text{ g/m}^2$  で全透過率は約  $50\%$  ），透明性を更に向上させるには坪量を減少せざるを得ない。一方，含浸による透明化では，ピックアップの増加とともに全透過率は増大し，さらに熱圧処理を加えることにより，坪量  $60 \text{ g/m}^2$  の原紙を全透過率約  $75\%$  まで透明化しうる。

水銀圧入法により空隙構造を検討し，換算直径  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  以下の空隙容積の減少が紙の透明化に寄与することを指摘した。

## 第 II 章 の 総 括

ラテックス含浸加工は、紙の多孔性を保持しつつその力学的性質の向上を招来するなど、叩解をはじめとする通常の紙料処理操作で得られない性質を紙に付与することができるため、工業的にも重要な紙の内部加工である。しかし、緒言で述べたように、その研究、特に基礎的研究は少ない。したがって、含浸紙の物性試験法・評価法をはじめ、その内部構造、含浸加工による物理的諸性質の変化の原因・機構などの詳細はいまだ明らかでない。

本章では、原紙に汙紙および手すきシート、含浸剤に NBR ラテックスを用いてピックアップの異なる一連のラテックス含浸シートを実験室的に調製し、それらを供試して、まず含浸シート内部の空隙構造およびエラストマーの分布状態を検討した。次いで含浸シートの実用的な物理的および力学的性質、動力学的性質とその温度・周波数依存性、クリープ過程およびクリープ破壊挙動、透明性などの検討を行った。

1) 原紙として用いた汙紙および手すきシートは多孔性であり、それらの空隙率は汙紙で 66%、手すきシートで 71% であった。なお汙紙については、その構成繊維の壁が厚く、またその表層からのフィブリルおよび薄膜状フィブリルが顕著に認められた。

含浸シートを freeze-sectioning 法により厚さ方向に分割し、次いで分割薄片の窒素含有率を測定してエラストマーの厚さ方向の分布を求めた。その結果、本研究におけるような含浸シートの乾燥条件（室温下自然乾燥）では、含浸剤ラテックスは表面へ移行せず、エラストマーは厚さ方向にほぼ均一に分布していることが確められた。

2) 含浸シートの空隙構造を水銀圧入法で検討した結果、繊維間の隘路の大きさは含浸によってもほとんど変化しないが、水銀退出率によって示される空隙の相互連絡性の程度はピックアップの増加とともに低下し、その傾向はピックアップ約 50% 以上で著しいことが判明した。

また、含浸されたエラストマーは、繊維間結合点周辺の空隙をまず優先的に充填し、さらにピックアップが増大してこの空隙がほぼ埋め尽くされると、次に繊維間の広い空隙の一部を充填することが知られた。したがって、ピックアップの大きい含浸シートでは、その空隙の大部分は繊維間の広い空隙である。なお、SEM 観察結果によれば、エラストマーは繊維の一部を集束し、これが繊維間の広い空隙の容積割合を増大させる別の一因になっていると考えられる。

3) 含浸に際してエラストマーは原紙の空隙内に保持されるため、シートの厚さ、体積はほとんど変化せず、ピックアップが増加すると空隙率は減少し、密度は増大する。

含浸シートの透気性はピックアップが増加すると若干減少するが、これは、主に空隙の相互

連絡性が低下したことに基因すると考えられる。

含浸によりシートは粘り強くなり、大きな荷重に耐えかつ大きな伸びを示すが、これには永久ひずみおよび遅れ回復ひずみの増大が大きく寄与している。また、含浸シートの実用的な力学的性質（引張り・引き裂き・耐折の各強さ）はピックアップとともに増大し、特にピックアップ15～20%での増大が著しい。

4) エラストマーのガラス転移温度を含む広い温度域で含浸シートの動力学的性質を測定した。その結果、エラストマーがゴム状を示す温度域では、含浸シートの $E'$ はコントロールシートの $E'$ より小さいことが知られたが、これは、ラテックス含浸により繊維成分の $E'$ が減少したためであろう。一方、エラストマーがガラス状を示す温度域では含浸シートの $E'$ は著しく増大し、その値は繊維成分およびエラストマーの $E'$ の値を用いて混合則（並列結合構成）から算出した値より大きい。また、含浸によりエラストマーの $T_g$ は少し高くなるが、これらの傾向は繊維成分とエラストマー間の相互作用の存在を示すと解される。

また、ピックアップの増加により、力学的減衰を示す $\tan \delta$ のピーク下面積は増大するが、その増大傾向はピックアップの増加とともに減少した。

周波数（時間）－温度換算則は含浸シートの動力学的性質においても適用可能であり、その結果として周波数 $10^{-1} \sim 10^9$  Hzにわたる動的弾性率の合成曲線を得ることができた。

5) 含浸シートの使用において特に重要な意義をもつクリープおよびクリープ破壊挙動をその連続写真で検討した結果、含浸シートは1次・2次・3次クリープ段階を経た後破壊すること、また、含浸シートの各部分のクリープひずみは2次クリープ段階から明瞭に不均一になり、その程度は3次クリープ段階において大きくなること、さらに2次クリープ段階の中期に発生するひずみ線は、クリープひずみの増大に伴いシート全体に広がり、かつ明瞭となり、破壊裂け目の発生につながることが知られた。

クリープ破壊時間と応力の関係は、基本的にはGuthrieらの結果と一致する。すなわち、低応力－長時間破壊では、いずれの含浸シートのクリープ破壊時間もコントロールシートのそれより短く、他方、高応力－短時間破壊では、逆にいずれの含浸シートの破壊時間もコントロールシートのそれより長い。

6) ラテックス含浸および熱圧処理による紙の透明化に検討を加えた結果、ピックアップの増加とともに全透過率は増大し、さらに熱圧処理を加えることにより含浸シートの全透過率は顕著に増大して、坪量60 g/m<sup>2</sup>の原紙でも約75%の全透過率に達しうる。

シートの透明性の増加、すなわち散乱能の低下は、主に、光の散乱によく寄与する換算直径2～3  $\mu$ m以下の空隙容積の減少に基因すると考えられる。

## 結 言

紙は繊維によって作られる二次元的ネットワークが重畳したような構造をもつが、その間に形成される空隙構造は、紙のいずれの性質を理解するにしても、また紙加工、特に含浸加工においてはその基礎知識として重要である。本論文は、紙の空隙構造、特に従来あまり研究されていない繊維間の空隙構造を主な対象として研究し（第Ⅰ章）、併せて、その空隙構造を利用するラテックス含浸加工法、ラテックス含浸シートの内部構造および性質を研究した（第Ⅱ章）ものである。

第Ⅰ章は、まず水銀圧入法による空隙構造の評価法を検討し、さらにSEM観察を補助手段としてこの評価法により紙の空隙構造を論述したもので下記のような内容をもつ。

1) 水銀圧入法を用いる紙の厚さ測定法を考察し、本方法が、かさ高い紙を扱う場合の厚さ測定法として有用であることを明らかにした。なお、本方法による厚さの値はマイクロメーター法による値より小さく、したがって、算出される密度の値はかなり大きくなる。

2) 紙の空隙構造と水銀圧入-退出挙動との対応関係は、充填球構造とその水銀圧入-退出挙動との関係に近似することを明らかにし、次いで水銀圧入-退出曲線から得られる見掛けのbreakthrough圧、見掛けのwithdrawal圧および水銀退出率が、それぞれ繊維間の隘路（opening）の概略の大きさ、繊維間の広い空隙（interstice）の概略の大きさ、および空隙の相互連絡性の程度を示すと考えられることを指摘して、これらにより紙のマクロな空隙構造を検討しうることを示した。

3) 坪量が大きくなると（約  $60 \text{ g/m}^2$  以上）水銀圧入-退出曲線はほぼ同じS字型を示し、三次元に相互連絡した一定の空隙が紙内部に形成されたことを示唆するが、一方、坪量が小さくなると（約  $30 \text{ g/m}^2$  以下）、水銀の急激な圧入のない緩やかに上昇する圧入曲線を示し、三次元に相互連絡した空隙構造が未完成であることを示唆する。

4) コンソリデーション過程における空隙構造の変化は以下のようなものである。すなわち、繊維間の隘路の大きさ、繊維間の広い空隙の大きさおよび全空隙容積はクーチ、湿圧過程の機械的な力により顕著に減少するが、他方、繊維間結合点および繊維-フィブリル接点周辺を主体とするミクロな空隙容積、および空隙の相互連絡性の程度は乾燥過程で顕著に減少し、これに寄与するのは水の表面張力であろうと推定した。

5) 繊維間の隘路の大きさおよび繊維間の広い空隙の大きさは、叩解度および湿圧の増加によりかなり規則的に減少する。また、空隙の相互連絡性の程度は、未叩解パルプからのシートでは約90%と大きい、叩解の進行により顕著に減少し、また湿圧の増加によってもやや減少

する傾向を示す。

6) 相互連絡性の良い空隙が流体の透過に関与すると考えて算出した修正透過係数と、繊維間の隘路の大きさを示す見掛けの breakthrough 圧との間には、叩解度および湿圧にかかわらず、一義的な関係がある。

また、供試した手すきシートの構造を直径  $14\ \mu\text{m}$  の球の充填体と考えると算出した摩擦係数と修正レイノルズ数との関係は、叩解度および湿圧にかかわらず、Ergun 式で示される関係に類似する。

以上、若干の問題点を残しているが、紙の空隙構造の評価法および基礎的知見のいくつかを明らかにした。しかし、本文中で述べたように新しく提起された問題点も多く、また空隙構造に基因する性質との関連も重要であり、今後の研究に期待したい。

第Ⅱ章は、ピックアップの異なる一連のラテックス含浸シートを実験室的に作製し、それらに供試して含浸シートの内部構造を究明する一方、この加工法で付与される特性を検討したもので次のような内容を持つ。

7) 含浸に際しエラストマーは原紙の空隙内に保持されるが、ピックアップが小さい場合エラストマーはまず繊維間結合点周辺から充填され、ピックアップが増加してこの空隙がほぼ埋め尽くされると、繊維間の広い空隙の一部にも充填される。したがって、シート内に残る空隙は繊維間の広い空隙が主体になる。一方、この間、繊維間の隘路の大きさはほとんど変化しないことが認められるが、水銀退出率で示される空隙の相互連絡性の程度はしだいに低下する。なお、含浸シートの透気性はピックアップが増加してもあまり低下しないが、これは繊維間の隘路の大きさがほとんど変化しないことに起因する。

8) ピックアップの増加に伴い、実用的強度、引張り・引き裂き・耐折各強さおよび伸びが増大して、含浸シートは粘り強くなるが、これには永久ひずみ、遅れ回復ひずみの増大が大きく寄与している。

9) エラストマーがゴム状を示す温度域では、含浸シートの  $E'$  はコントロールシートの  $E'$  より低い、これはシートの繊維成分の  $E'$  が含浸により減少したことによる。一方、エラストマーがガラス状を示す温度域では、含浸シートの  $E'$  は混合則（並列結合構成）を用いて繊維とエラストマーそれぞれの体積分率と  $E'$  から算出した値より著しく大きい。また、含浸によりエラストマーの  $T_g$  は少し高くなるが、これら現象は繊維とエラストマー間の相互作用の存在を示唆する。

含浸シートの粘弾性においても周波数-温度換算則が適用可能なことを示した。

10) 含浸シートのクリープひずみは 2 次クリープ段階ですでに不均一であり、3 次クリープ



段階ではいっそう不均一になる。また2次クリープ段階の中期から生じたひずみ線は、ひずみの増加とともに含浸シート全体にかつ明瞭に現われ、さらに破壊裂け目の発生につながる。

高応力-短時間破壊での含浸シートの破壊時間はピックアップとともに増加するが、低応力-長時間破壊での含浸シートの破壊時間はコントロールシートのそれより短い。

11) 含浸処理したのち熱圧処理を加えると、シートの透明性は著しく向上するが、これには光の散乱によく寄与する換算直径  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  以下の空隙容積の減少が重要な役割を果していると考えられる。

以上、ラテックス含浸シートの基礎的性質のいくつかを明らかにしたが、それらと内部構造との関係、あるいは性質の変化の原因・機構などの点については深く検討しなかった。しかし、今後どのような点を問題として研究を進めるべきなのかをはじめラテックス含浸研究の基盤は得られたと考える。本研究でのアプローチ、結果が今後のこの方面の研究に役立てば幸いである。

## 参 照 文 献

- 1) Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", Interscience Pub., New York (1976) p. 4
- 2) 明石光弘, 安川民男, 村上謙吉, 工化誌, **73**, 1626 (1970)
- 3) 荒川正文, 西野操, 材料, **22**, 658 (1973)
- 4) Back, E.L., Svensk Papperstidn., **69**, 219 (1966)
- 5) Barber, R.P., Bharagava, R.L., Reiter, R.W., and Stannett, V., Tappi, **41**, (3): 116 (1958)
- 6) Bell, W.K., "Mercury Penetration and Retraction Hysteresis in Closely Packed Spheres" Univ. Technol. Delft, (1972)
- 7) Bliesner, W.C., Tappi, **47**, 392 (1964)
- 8) Boer, J.H. De, "The Structure and Properties of Porous Materials" ed. by Everett, D.H., and Stone, F.S., Butterworth Scientific Pub., London (1958) p. 68.
- 9) Bolam, F. ed. "Consolidation of the Paper Web" Tech. Sect. Brit. Paper Board Makers' Assoc., London (1966)
- 10) Borch, J. and Lepoutre, P., Tappi, **61**, (2): 45 (1978)
- 11) Brunauer, S., Mikhall, R.S.H., and Bodor, E.E., J. Colloid Interface Sci., **24**, 451 (1967)
- 12) Brunauer, S., "Surface Area Determination" ed. by Everett, D.H., and Ottewill, R.H., Butterworth, London, (1970) p. 63.
- 13) Buche, F., J. Appl. Phys., **29**, 1231 (1958)
- 14) Campbell, W.B., Paper Trade J., **101**, TAPPI Sect. 81-85 (Aug. 25 1932)
- 15) Carson, F.T., J. Research Natl. Bureau Stand., **24**, (4): 435 (1940)
- 16) Casey, J.P., "Pulp and Paper" Vol. 3 Interscience Pub., New York (1961) p. 1404
- 17) Casey, J.P., "Pulp and Paper" Vol. 3 Interscience Pub., New York (1961) p. 1944
- 18) Christensen, P.K., and Giertz, H.W., "Consolidation of the Paper Web" ed. by Bolam F., Tech. Sect. Brit. Paper Board Makers' Assoc., London, (1966) p. 59
- 19) Climpson, N.A., and Taylor, J.H., Tappi, **59**, (7): 89 (1976)
- 20) Coleman, B.D., J. Polymer Sci., **20**, 447 (1956)
- 21) Corte, H., "Fundamentals of Papermaking Fibers" ed. by Bolam, F., Tech. Sect. Brit. Paper Board Makers' Assoc., Kenley (1958) p. 301
- 22) Corte, H., and Kallmes, O.J., "The Formation and Structure of Paper" ed. by Bolam, F.,

- Tech. Sect. Brit. Paper Board Makers' Assoc., London (1962) p. 351
- 23) Corte, H., Papier, **19**, 346 (1965)
  - 24) Corte, H., and Lloyd, E.H., "Consolidation of the Paper Web" ed. by Bolam, F., Tech. Sect. Brit. Paper Board Makers' Assoc., London (1966) p. 981
  - 25) Cranston, R.W., and Inkley, F.A., Adv. in Catalysis, **9**, 143 (1957)
  - 26) 大門正機, 後藤誠史, 近藤連一, "多孔材料" 近藤連一編著, 技報堂 (1973) p. 31
  - 27) Drake, L.C., and Ritter, H.L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **17**, 787 (1945)
  - 28) Dullien, F.A., and Batra, V.K., Ind. Eng. Chem., **62**, No. 10, 25 (1970)
  - 29) Engman, C., Alfthan, E., and de Ruvo, A., Tappi, **59**, (5): 117 (1976)
  - 30) Ergun, S., Chem. Eng. Progress, **48**, 89 (1952)
  - 31) Everett, D.H., "The Solid-Gas Interface" Vol. 2 ed. by Flood, E.A., Marcel Dekker, New York, (1967) p. 1073
  - 32) Fisa, B., and Marchessault, R.H., J. Appl. Polymer Sci., **18**, 2025 (1974)
  - 33) Frevel, L. K., and Kressley, L.J., Anal. Chem., **35**, 1492 (1963)
  - 34) Fulmer, G.E., and Guthrie, J.L., J. Appl. Polymer Sci., **13**, 445 (1969)
  - 35) Garey, C.L., Leekley, R.M., Hultman, J.D., and Nagel, S.C., Tappi, **56**, (11): 134 (1973)
  - 36) Garey, C.L., Leekley, R.M., and Hultman, J.D., *ibid.*, **58**, (5): 79 (1975)
  - 37) 後藤誠史, 大門正機, 近藤連一, "多孔材料" 近藤連一編著, 技報堂 (1973) p. 45
  - 38) Guthrie, J.L., and Fulmer, G.E., Tappi, **52**, 2181 (1969)
  - 39) Haselton, W.R., *ibid.*, **38**, (12): 716 (1955)
  - 40) Hauptmann, E.G., and Cutshall, K.A., *ibid.*, **60**, (10): 106 (1977)
  - 41) 林毅編 "複合材料工学" 日科技連, (1971)
  - 42) Hechtman, J.F., and Jayne, J.E., "Industrial and Specialty Papers" Vol. 2, ed. by Mosher, R.H., and Davis, D.S., Chemical Pub., New York, (1968) p. 155
  - 43) Heiser, E.J., and Shand, A., Tappi, **56**, (1): 70 (1973)
  - 44) Hermans, P.H., "Physics and Chemistry of Cellulose Fibers" Elsevier Pub., New York, (1949) p. 197
  - 45) Heyse, W.T., Sarkanen, K., and Stannett, V., J. Appl. Polymer Sci., **3**, 282 (1960)
  - 46) Higgins, H.G., and de Yong, J., "The Formation and Structure of Paper" ed. by Bolam, F., Tech. Sect. Brit. Paper Board Makers' Assoc., London (1962) p. 651
  - 47) Hillend, W.J., Tappi, **49**, (7): 41A (1966)
  - 48) Holliday, L. ed., "Composite Materials" Elsevier Pub., London (1966) p. 1
  - 49) Holliday, L., "Composite Materials" ed. by Holliday, L., Elsevier, New York (1966)

- 50) Iczkowski, R.P., I.E.C. Fundamentals, **6**, 263 (1967)
- 51) 乾一, 中戸莞二, 京大演習林報告, No. 45, 217 (1974)
- 52) 岩井義一, 浜田忠平, 角祐一郎, 日本印刷学会論文集, **9**, 2 (1966)
- 53) Kallmes, O., and Eckert, C., Tappi, **47**, (9): 540 (1964)
- 54) 金丸競, 高分子, **17**, No. 196 581 (1968)
- 55) Keen, B.A., "The Physical Properties of the Soil", Butterworth, London (1931) p. 89
- 56) 木村実, 小田正考, 岩崎裕, 門屋卓, 木材誌, **25**, (2): 139 (1979)
- 57) 木村典夫, 井伊谷鋼一, 化学工学, **23**, No. 12, 792 (1959)
- 58) 高分子刊行会調査部, 高分子加工, **24**, (4): 3 (1975)
- 59) 児玉峯一, 高分子論文集, **32**, No. 1 13 (1975)
- 60) Kruyer, S., Trans. Faraday Soc., **54**, 1758 (1958)
- 61) 国井大蔵, "基礎工学講座" 17講, 移動速度論Ⅱ, 岩波書店 (1968) p. 174
- 62) 黒崎和夫, 香川興勝, 三宅俊行, 島津評論, **29**, 51 (1972)
- 63) Lepoutre, P., Tappi, **59**, (12): 70 (1976)
- 64) Lepoutre, P., and Rezanowich, A., *ibid.*, **60**, (11): 86 (1977)
- 65) Levlin, J.E., and Nordman, L., "Paper in the Printing Processes" ed. by Banks, W.H., Pergamon Press, (1967) p. 33
- 66) Lewis, T.B., and Nielsen, L.E., J. Appl. Polymer Sci., **14**, 1449 (1970)
- 67) Luft, J.H., J. Biophysics and Biochem. Cytol., **9**, 409 (1961)
- 68) Manson, J.A., and Sperling, L.H., "Polymer Blends and Composites", Plenum, New York, (1976) p. 26
- 69) Manson, J.A., and Sperling, L.H., "Polymer Blends and Composites", Plenum, New York, (1976) p. 442
- 70) Mark, H.F., "Interface Conversion for Polymer Coatings" ed. by Weiss, P., and Cheever, G.D., American Elsevier, New York, (1968) p. 61
- 71) Marton, R., and Crosby, C.M., Tappi, **52**, 681 (1969)
- 72) 正木栄一, 柳川明夫, 高橋寅雄, 印刷局研究所報告, No. 2, 35 (1970)
- 73) Mayer, R.P., and Stowe, R.A., J. Colloid Sci., **20**, 893 (1965)
- 74) Mayer, R.P., and Stowe, R.A., J. Phys. Chem., **70**, 3867 (1966)
- 75) McKnight, T.S., Marchessault, R.H., and Mason, S.G., Pulp Paper Mag. Canada **59**, 81 (1958)
- 76) McLaughlin, P.J., Tappi, **42**, 994 (1959)

- 77) Mehta, H.U., Parmar, R.S., Patel, R.S., and Patel, J.K., *ibid.*, **52** (4): 664 (1969)
- 78) Meyer, H.I., *J. Appl. Phys.*, **24**, 510 (1953)
- 79) 水町浩, 日本接着協会誌, **7**, 74 (1971)
- 80) Mizumachi, H., and Fujino, M., *Holzforschung*, **26**, 164 (1972)
- 81) 森本正和, 長谷川信夫, 山岸光元, 印刷局研究所報告, No. 2, 47 (1967)
- 82) 森下貞男, 紙パ技協誌, **25**, No. 1, 4 (1971)
- 83) Morrow, N.R., *Ind. Eng. Chem.*, No. 6, 32 (1970)
- 84) Mosher, R.H., and Davis, D.S. ed. "Industrial and Specialty Papers" Vol. 1, 2, 3, Chemical Pub., New York (1968)
- 85) Nielsen, L.E., "Mechanical Properties of Polymers" Reinhold, New York, (1962) p. 172
- 86) Nielsen, L.E., and Chen, P.E., *J. Materials Sci.*, **3**, 352 (1968)
- 87) 日本ゼオン, ハイカーラテックス技術資料, No. 1 (1969)
- 88) Nobel, R.J., "Latex in Industry" (1953) p. 550
- 89) 奥島俊介, 京都大学博士論文 (1979)
- 90) Orr, Jr. C., *Powder Technol.*, **3**, 117 (1969/70)
- 91) Page, D.H., Sargent, J.M., and Nelson, R., "Consolidation of the Paper Web", ed., by Bolam, F., Tech. Sect. Brit. Paper Board Makers' Assoc., London (1966) p. 313
- 92) Pakula, T., Kryszewski, M., Grebowicz, J., and Galeski, A., *Polymer J.*, **6**, No. 2 94 (1974)
- 93) Parker, J.D., "The Sheet-Forming Process", STAP No. 9, (1972) p. 14
- 94) Parker, J., and Mih, W.C., *Tappi*, **47**, (5): 254 (1964)
- 95) Payne, A.R., "Rheology of Elastomers", ed. by Manson, P., and Wookey, N., Pergamon, London (1958) p. 86
- 96) Prud'homme, R.E., *J. Appl. Polymer Sci.*, **21**, 947 (1977)
- 97) Pye, I.T., Washburn, O.V., and Buchanan, J.G., "Consolidation of the Paper Web" ed. by Bolam, F., Sect. Brit. Paper Board Maker's Associ., Londen (1966) p. 353
- 98) Quynn, R.G., *Tex. Res. J.*, **33**, (1): 21 (1963)
- 99) Radvan, B., Dodson, C., and Skold, C.G., "Consolidation of the Paper Web", ed. by Bolam, F., Tech. Sect. Brit. Paper Board Makers' Assoc., London, (1966) p. 313
- 100) ルトファー・ラーマン, 藤井光雄, 紙パ技協誌, **25**, (4): 175 (1971)
- 101) Ranger, A.E., and Hopkins, L.F., "The Formation and Structure of Paper", ed. by Bolam, F., Tech. Sect. Brit. Paper Board Markers' Assoc., London, (1962) p. 277
- 102) Ranz, W. E., *Chem. Eng. Progress*, **48**, 247 (1952)

- 103) Rennel, J., *Svensk Papperstidn.*, **72**, 1 (1969)
- 104) Rennel, J., *Tappi*, **52**, 1943 (1969)
- 105) Reverberi, A., Ferraiolo, G., and Peloso, A., *Ann. Chim.*, **56**, 1552 (1966)
- 106) Ritter, H.L., and Drake, L.C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 782 (1945)
- 107) Robert, L.J., *Tappi*, **46**, 20 (1963)
- 108) Robertson, A.A., *ibid.*, **42**, 969 (1959)
- 109) Robertson, A.A., "The Fundamental Properties of Paper Related to Its Uses", ed. by Bolam, F., *Tech. Div. Brit. Paper Board Ind. Fed.*, London (1976) p. 373
- 110) Robinson, J.V., *Tappi*, **58**, (10): 152 (1975)
- 111) Rootare, H.M., and Prenzlöw, C.F., *J. Phys. Chem.*, **71**, No. 8, 2733 (1967)
- 112) Rootare, H.M., and Spencer, J., *Powder Technol.*, **6**, 17 (1972)
- 113) Sarkanen, K.V., Lee, T.C., and Stannett, V., *Tappi*, **44**, 580 (1961)
- 114) 沢辺攻. 京都大学博士論文, (1979)
- 115) Scheidegger, A.E., "The Physics of Flow through Porous Media", Univ. Toronto press, (1974) p. 5
- 116) Staff of the Institute of Paper Chemistry, *Paper Trade J.*, **105**, (3): 35 (July 15 1937)
- 117) Stone, J.E., and Scallan, A.M., *Pulp Paper Mag. Canada*, **64**, T-407 (1965)
- 118) Stone, J.E., and Scallan, A.M., "Consolidation of the Paper Web", ed. by Bolam, F., *Tech. Sect. Brit. Paper Board Makers' Assoc.*, London (1966) p. 145
- 119) Stone, J.E., Scallan, A.M., and Aberson, G.M.A., *Pulp Paper Mag. Canada* **65**, T-263 (1966)
- 120) Svata, M., *Powder Technol.*, **5**, 345 (1971/72)
- 121) Swanson, J.W., and Steber, A.J., *Tappi*, **42**, 986 (1959)
- 122) Sweeney, E.J., *ibid.*, **41**, (6): 304 (1958)
- 123) Tajiri, K., Fujii, Y., Aida, M., and Kawai, H., *J. Macromol. Sci., Phys. B4* (1): 1 (1970)
- 124) 高橋裕, 遠藤一夫, 鈴木弘, *木材誌*, **18**, 9 (1972)
- 125) 高橋裕, 遠藤一夫, 鈴木弘, *同上*, **18**, 231 (1972)
- 126) 高柳素夫, 針間浩, 岩田安弘, *材料*, **12**, 129 (1963)
- 127) 武祐一郎, 鈴木豊, 藁科珍郎, 竹下寛, *紙パテ技協誌*, **14**, 731 (1960)
- 128) *Tappi Standard T522 su-70* "Transparency of paper"
- 129) Taylor, D.L., *Tappi*, **47**, (7): 165A (1964)
- 130) Thommen, E.K., and Stannett, V., *ibid.*, **41**, (11): 692 (1958)
- 131) Tollenaar, D., "Surfaces and Coatings related to Paper and Wood" ed. by Marchessault, R.H., and Skaar, C., *Syracuse Univ. Press*, (1967) p. 195

- 132) 東都正, “紙加工便覧”, 紙業タイムス, (1974) p. 90
- 133) 東洋沔紙パンフレット, “瀧紙”
- 134) Toroesch, J., and Hoffmann, G., *Tappi*, **59**, (8): 133 (1976)
- 135) Uesaka, T., Murakami, K., and Imamura, R., *ibid.*, **62**, (1): 35 (1979)
- 136) Van den Akker, J.A., *ibid.*, **35**, 13 (1952)
- 137) Van den Akker, J.A., *ibid.*, **50**, (5): 41A (1967)
- 138) Vaurio, V.F.E., *ibid.*, **43**, (1): 18 (1960)
- 139) Venable, R., and Wade, W.H., *J. Phys. Chem.*, **69**, 1395 (1965)
- 140) Washburn, E.W., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **7**, 115 (1921)
- 141) Wasser, R.B., *Tappi*, **57**, (3): 166 (1974)
- 142) 渡辺市郎, “合成ゴムハンドブック” 神原周他編, 朝倉書店, (1967) p. 630
- 143) Weast, R.C., ed. “Handbook of Chemistry and Physics” 59th ed. CRC press (1978) p.F  
30
- 144) White, R.E., and Marceau, W.E., *Tappi*, **45**, (4): 279 (1962)
- 145) Wicker, D.B., *Paper Trade J.*, **107**, No. 17: 44 Oct 27 (1938)
- 146) Wong, J.B., Ranz, W.E., and Jghnstone, H.F., *J. Appl. Phys.*, **27**, 161 (1956)
- 147) Yiannos, P.N., *Tappi*, **47**, 468 (1964)
- 148) Yim, A., Chahal, R.S., and St. Pierre, L.E., *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 583 (1973)
- 149) 吉岡明, 鈴木朗, “紙加工便覧”, 紙業タイムス, (1974) p. 465
- 150) 吉野勇, “紙加工便覧”, 紙業タイムス, (1974) p. 1

## 後 記

本研究の内容は、下記の通り発表した。

- 1) 小野木康治, 山内龍男, 村上浩二, 今村力造; 紙の空隙構造, とくに水銀圧入法によるアプローチ, 紙パ技協誌, 28, (3) 99 (1974) (主に第1節)
- 2) 山内龍男, 村上浩二, 今村力造; 水銀圧入法を用いて求めた紙の厚さおよび密度について, 木材学会 28 回大会研究発表要旨集, p. 98 (1978) (第2節)
- 3) 山内龍男, 村上浩二, 今村力造; 紙の空隙構造, とくに水銀圧入・退出挙動の解析について, 紙パ技協誌, 29, (9) 492 (1975) (第2節)
- 4) 山内龍男, 村上浩二, 今村力造; コンソリデーションに伴う紙層空隙構造の発達(英文), 木材誌, 25, (6) 414 (1979) (第3節)
- 5) 山内龍男, 村上浩二, 今村力造; 紙の透気性, とくにその空隙構造との関係について, 紙パ技協誌, 30, (5) 273 (1976) (第5節)
- 6) 山内龍男, 村上浩二, 今村力造; ラテックス含浸紙に関する研究, 第1報, 含浸紙の空隙構造ならびに含浸剤の分布について, 紙パ技協誌, 32, (9) 534 (1978) (第7節)
- 7) 山内龍男, 村上浩二, 今村力造; ラテックス含浸紙に関する研究, 第2報, ラテックス含浸シートの動力学的性質, 紙パ技協誌, 33, (7) 473 (1979) (第9節)
- 8) 松井文雄, 山内龍男, 村上浩二, 今村力造; ラテックス含浸紙に関する研究, 第3報, ラテックス含浸シートのクリープ破壊挙動, 紙パ技協誌, 33, (5) 360 (1979) (第10節)



## 謝

## 辞

終わりに、本論文の作成にあたり終始懇切なる御指導を賜った京都大学農学部今村力造教授に対し、また本研究の遂行と論文の作成にあたり多くの御便宜ならびに御教示を賜った京都大学農学部中戸莞二教授、同横田徳郎教授に衷心より謝意を表わします。また、論文のとりまとめをはじめ、長期にわたって御指導、御援助をいただいた京都大学農学部村上浩二助教授、種々の御討論、御協力をいただいた小野木康治氏、松井文雄氏、上中健夫氏、田中宏樹氏をはじめ林産化学研究室の皆様に心から謝意を表します。